

Zusammenhänge zwischen Struktur,
elektrochemischen Eigenschaften und
elektrochemischer Lumineszenz
organischer Verbindungen

FRITZ PRAGST

Humboldt-Universität zu Berlin

1975

1976

LIBRARY



Zusammenhänge zwischen Struktur,
elektrochemischen Eigenschaften und
elektrochemischer Lumineszenz
organischer Verbindungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor scientiae naturalium (Dr. sc. nat.)

vorgelegt dem
Senat des wissenschaftlichen Rates
der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dr. rer. nat. FRITZ PRAGST

geb. am 9. September 1941 in Stove

Rektor: Prof. Dr. phil. habil. Karl-Heinz Wurzberger

Gutachter: 1. *Prof. Dr. H.-G. Henning*
2. *Prof. Dr. R. Landsberg*
3. *Prof. Dr. H. Matschiner*

Berlin, den *10.3.1976* 1975

I N H A L T

	Seite
I Einleitung	1
II Grundlagen der elektrochemischen Lumineszenz	6
1. Radikationen	6
2. Methoden zur Erzeugung der elektrochemischen Lumineszenz	10
3. Erzeugung angeregter Zustände durch homogene Elektronenübertragung	19
4. Direkte Bildung des ersten angeregten Singulettzustandes	29
5. Der Triplett-Mechanismus	32
6. Emission durch Molekülkomplexe im angeregten Zustand	36
7. Komplikationen durch parallele chemische Umwandlung der lumineszierenden Verbindung	41
8. Weitere ECL-Mechanismen	43
III Elektrochemisches Verhalten von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen	46
1. Anodische Oxydation von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen und 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen in Acetonitril	49
2. Kinetische Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode zum Mechanismus der anodischen Dimerisierung von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen	66
3. Anodische Oxydation von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin, Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] und anderen Bis-[1-aryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] - Verbindungen	81
4. Einfluß von sterischen Faktoren und intramolekularen Wasserstoffbrücken auf das anodische Verhalten von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen	91
5. Anodische Oxydation von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen zu Pyrazolen	99
6. Kinetik der anodischen Pyrazolbildung und ^1H -NMR-Spektren einiger 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline	105
7. Anodische Umlagerung und Pyridinierung 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline	118

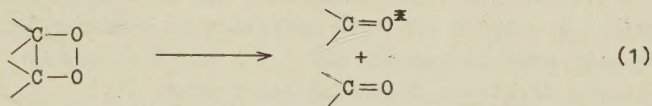
8.	Struktureinflüsse auf die Spektren der Radikalkationen und Dikationen von monomeren und dimeren N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen und Mechanismus der KNORR-schen Pyrazolinprobe	131
9.	Zusammenhänge zwischen dem anodischen und kathodischen Verhalten und den Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen	148
IV	Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften weiterer Verbindungsklassen	170
1.	Photochemische Synthese und anodisches Verhalten von Carbazolen und Indolo[3,2-b]carbazolen	171
2.	Anodisches Verhalten von Triarylphosphinen	188
3.	Eignung der Fluorsubstitution zur Blockierung reaktiver Positionen in aromatischen Radikalkationen	191
4.	Darstellung und elektrochemische Eigenschaften von N,N-disubstituierten 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivaten	195
V	Untersuchungen zu den Mechanismen und zur Strukturabhängigkeit der elektrochemischen Lumineszenz	208
1.	Ableitung eines Zusammenhanges zwischen der Triplettenenergie, der Differenz der polarographischen Halbstufenpotentiale und der Elektronentransfer-Lumineszenzintensität und experimentelle Prüfung an Fluoranthen-Arylamin-Systemen	208
2.	Elektrochemische Lumineszenz von Rubicen, 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen und phenylsubstituierten Fluoranthenen in gemischten Systemen mit tertiären aromatischen Aminen	221
3.	Über die Elektronentransferlumineszenz bei der Reaktion zwischen den Radikalkationen von Δ^2 -Pyrazolinen und den Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Carbonylverbindungen	235
4.	Über die Chemilumineszenz beim Elektronentransfer zwischen den Radikalanionen aromatischer Azo-	

	Seite
verbindungen und polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	255
5. Elektrochemische Lumineszenz des Systems 2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorat - Rubren	262
6. Direkte Erzeugung angeregter Singulettzustände bei der elektrochemischen Lumineszenz gemischter Systeme mit N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen	270
7. Intramolekulare Exciplexbildung bei der Photolumineszenz und der elektrochemischen Lumineszenz von 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivaten	278
8. Einfluß irreversibler elektrochemischer Prozesse auf die ECL von N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen, Triarylaminen und Carbazolen	305
9. Zusammenhänge zwischen Struktur und elektrochemischer Lumineszenz - eine zusammenfassende Diskussion	323
VI Zusammenfassung	338
VII Literaturverzeichnis	344

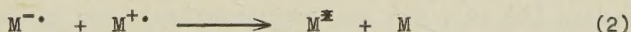
I EINLEITUNG

Leuchterscheinungen, die im Gegensatz zur Temperaturstrahlung weit unterhalb der Glühtemperatur auftreten, werden allgemein als Lumineszenz bezeichnet. Die dem lumineszierenden Körper zugeführte Energie wird hier ohne den Umweg über die Wärmeschwingungen der Atome in mehr oder weniger kurzer Zeit wieder abgestrahlt. Die Anregung zum emittierenden Zustand kann durch Zufuhr von Lichtenergie (Photolumineszenz, Fluoreszenz, Phosphoreszenz), bei stark exothermen chemischen Reaktionen (Chemilumineszenz), bei biochemischen Oxydationsprozessen (Biolumineszenz), durch radioaktive oder Röntgenstrahlung (Radiolumineszenz, Szintillation), durch elektrische Energie (Elektrolumineszenz) oder sogar durch mechanische Belastung (Tribolumineszenz) erfolgen.

Die Chemilumineszenz und ihr Sonderfall, die Biolumineszenz, wurden in den letzten Jahren intensiv untersucht [1-4]. Die hier bevorzugt im sichtbaren Spektralbereich beobachtete Emission stammt in den meisten Fällen von diskreten organischen Molekülen im elektronisch angeregten Zustand, die als Produkte von ausreichend exoenergetischen mit hoher Geschwindigkeit ablaufenden Einstufenreaktionen entstehen. Ein Beispiel hierfür ist die simultane elektrozyklische Spaltung von zwei Bindungen bei 1,2-Dioxetan-Derivaten unter Bildung von Carbonylverbindungen, die die Schlüsselreaktion bei der Erzeugung angeregter Zustände in verschiedenen Oxydationsprozessen zu sein scheint [4,5].

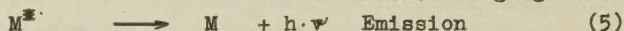
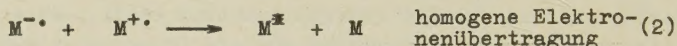
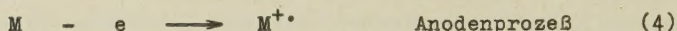
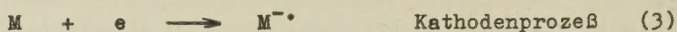


Ein besonders einfacher Typ einer Chemilumineszenzreaktion ist der Einelektronenübergang zwischen Radikalanionen und Radikalkationen fluoreszenzfähiger Verbindungen, der in unabhängigen Untersuchungen 1963 bzw. 1964 erstmals von HOYTINK [6], CHANDROSS und SONNTAG [7], HERCULES [8] sowie RAUHUT u. Mitarb. [9] gefunden wurde.



Nach einem analogen Mechanismus läuft auch die von LEWIS und BIGELEISEN bereits früher beobachtete Rekombinationslumineszenz

UV-angeregter glasartiger Lösungen ab [10,11]. Die Radikationen $M^{\cdot-}$ und $M^{\cdot+}$ sind zwar prinzipiell durch chemische Reduktions- oder Oxydationsprozesse zugänglich, jedoch stellt ihre elektrochemische Bildung in aprotischen Lösungsmitteln einen besonders bequemen Weg zur Erzeugung angeregter Zustände über die homogene Reaktion (2) dar, wie aus folgendem stark vereinfachten Schema hervorgeht:



Da in der Reaktionsfolge (3) bis (5) die Ausgangsverbindung M reproduziert wird, und da alle Vorgänge in der gleichen Lösung und im Falle einer Wechselstromelektrolyse sogar auf engstem Raum in der Umgebung der Elektroden ablaufen, läßt sich diese als **e l e k t r o c h e m i s c h e L u m i n e s z e n z** (ECL) bezeichnete Überführung elektrischer Energie in Licht im Gegensatz zu anderen Chemilumineszenzprozessen kontinuierlich gestalten.

Die Umwandlung anderer Energieformen, insbesondere elektrischer Energie in Licht verläuft bei den auf breitester Ebene genutzten Verfahren nur mit relativ geringen Ausbeuten [12-14]. So beträgt der Anteil an sichtbarer Strahlung bei handelsüblichen Wolframlampen 1,5 - 2,7 % (10 - 18 lm/Watt). In modernen Halogenlampen ließ sich eine Steigerung auf 3,2 - 6,0 % erreichen. Günstiger fällt der Vergleich für Leuchtstoffröhren (7,5 - 11 %) oder Natriumhochdrucklampen (15 - 18 %) aus. Für die in neuester Zeit z.B. zur Ziffernanzeige benutzten auf Halbleiterbasis fungierenden Lumineszenzdiode wird ein Wirkungsgrad von maximal 7 % (GaP-Basis) bis 30 % (GaAs-Basis) angegeben [15-17].

Die Quantenausbeuten von Chemilumineszenzprozessen sind in den meisten Fällen kleiner als 1 % [1]. Es sind jedoch auch Beispiele bekannt, in denen bis zu 23 % der Moleküle unter Lichtemission reagieren [18,19], und die Quantenausbeute der Biolumineszenz des amerikanischen Leuchtkäfers (*Photinus pyralis*) wurde zu annähernd 100 % ermittelt [20]. Die günstigsten bisher für die elektrochemische Lumineszenz gemessenen Werte liegen bei 16 - 20 % [21].

Obwohl diese Daten infolge der Unterschiede zwischen den Phänomenen und Meßbedingungen nicht exakt vergleichbar sind, so zeigen sie doch, daß auch die zunächst noch unpraktikabel erscheinende Chemilumineszenz organischer Verbindungen in Lösung einer näheren Betrachtung wert ist. Wie vor allem aus der Patentliteratur hervorgeht, hat es daher nicht an Versuchen gefehlt, Chemilumineszenz- und ECL-Prozesse einer praktischen Anwendung zuzuführen [22-43]. Die Nutzung speziell der elektrochemischen Lumineszenz ist jedoch mit einer Reihe von Problemen verbunden, die bisher nicht optimal gelöst sind. Bedingt durch die hohe Reaktivität der Radikationen und angeregten Zustände treten bei allen bisher bekannten ECL-Anordnungen irreversible Nebenreaktionen auf, die durch Verbrauch der lumineszierenden Substanz die Leuchtdauer erheblich einschränken. Aber auch die Quantenausbeuten der zum emittierenden Zustand führenden Prozesse entsprechen noch nicht den Anforderungen der Praxis.

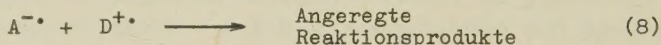
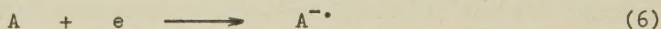
Durch Verwendung von besser geeigneten Lösungsmitteln oder durch Verbesserung der Lumineszenzzelle und der elektrochemischen Anhebungsbedingungen sind hier Fortschritte zu erwarten. Von großer Bedeutung sind auch Versuche, das in ECL-Experimenten fast ausschließlich verwendete Platin durch billigere, möglichst optisch transparente Elektrodenmaterialien zu ersetzen [44-49]. Halbleiterelektroden bieten hierbei im Gegensatz zu Metallen den weiteren Vorteil der direkten Bildung angeregter Zustände im heterogenen Elektrodenprozeß.

Entscheidend hängen Intensität und Dauer der Emission einer ECL-Zelle von den elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der verwendeten lumineszenzfähigen organischen Verbindungen ab. Sowohl die Stabilität der Radikationen als auch die Quantenausbeuten der Reaktionen (2) und (5) und die Empfindlichkeit angeregter Zustände gegenüber Löschesubstanzen werden in hohem Maße durch die Molekülstruktur bestimmt. Letztlich entscheiden Redoxpotentiale und Elektronenanregungsenergien über die prinzipielle Möglichkeit der Erzeugung angeregter Zustände im Ladungsübertragungsprozeß (2). Daher wurde die Untersuchung struktureller Einflüsse auf den Mechanismus der elektrochemischen Lumineszenz und auf mögliche Nebenreaktionen in den Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit gestellt.

Die Verfolgung des elektrochemischen Verhaltens fluoreszenzfähiger

ger organischer Verbindungen in aprotischen Lösungsmitteln nimmt hierbei einen relativ breiten Raum ein. Neben den bereits intensiv untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Literaturübersichten siehe z.B. [50-52]) wurden vor allem stark fluoreszierende heterozyklische Substanzen wie N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline, Carbazole, eine Reihe von Aryl - substituierten Oxazolen und Oxadiazolen oder 2,4,6-Triaryl-pyryliumsalze in die Versuche einbezogen, über deren elektrochemisches und ECL-Verhalten nur wenig oder nichts bekannt war.

Besonderes Interesse wurde in den Abschnitten zur elektrochemischen Lumineszenz den gemischten ECL-Systemen gewidmet, bei denen die miteinander reagierenden Radikationen von zwei verschiedenen Verbindungen A und D stammen.



Als Reaktionsprodukte können angeregte Singulettzustände $^1A^*$ bzw. $^1D^*$, Triplettzustände $^3A^*$ bzw. $^3D^*$ oder Molekülkomplexe im angeregten Zustand $^1(A^{\cdot -}D^{\cdot +})^*$ bzw. $^3(A^{\cdot -}D^{\cdot +})^*$ entstehen. Thermodynamische Gesichtspunkte und Struktureinflüsse auf den Ablauf der Reaktion (8) lassen sich hier sehr gut durch Variation einer Komponente (z.B. von D) bei Konstanz der zweiten (A) überprüfen.

Eine relativ große Chance sollte den gemischten ECL-Systemen jedoch auch aus praktischer Sicht eingeräumt werden, da hier die hohen Anforderungen an die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften gewissermaßen auf zwei Verbindungen verteilt werden können.

Lumineszenzdiode und Flüssigkristalle haben für die nächste Zeit hinsichtlich der Anwendung zur Ziffern- und Signalanzeige einen großen Vorsprung gegenüber der ECL erreicht [16,53]. So kann auch 12 Jahre nach der Entdeckung der ECL die Frage nach ihrer rentablen Nutzung für solche Zwecke nicht eindeutig positiv beantwortet werden. Sie stellt jedoch eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung physikalischer und chemischer Eigenschaften von angeregten Zuständen und Radikationen dar. Die durch den Elektronentransfer (2) oder (8) mögliche strahlungslose Erzeugung von Triplettzuständen, angeregten Singulettzuständen oder von Molekülkomplexen im angeregten Zustand kann zur Aufklärung photoche-

mischer Prozesse ("Photochemie ohne Licht" [4]) oder bei der Erforschung von Energieübertragungs- und Löschvorgängen bedeutende Beiträge liefern. Aus Lumineszenzabklingkurven gehen andererseits Aussagen über die Reaktivität von Radikationen hervor. Abgesehen von den unmittelbaren praktischen Zielstellungen kann die elektrochemische Lumineszenz somit als eine wertvolle Ergänzung der zahlreichen Methoden betrachtet werden, die dem Chemiker zur Vertiefung seiner Kenntnisse über Eigenschaften und Reaktionsverhalten chemischer Verbindungen zur Verfügung stehen.

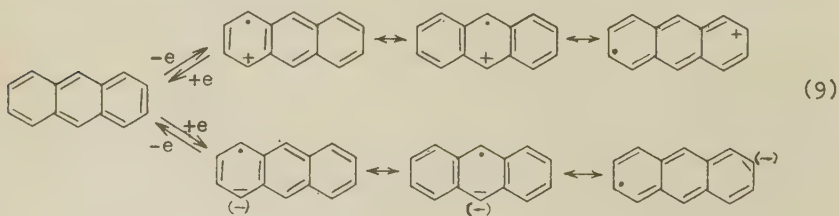
II GRUNDLAGEN DER ELEKTROCHEMISCHEN LUMINESZENZ

Seit den ersten Veröffentlichungen im Jahre 1964 [6-9] wurde die elektrochemische Lumineszenz vor allem von den Arbeitskreisen um BARD und FAULKNER [21,38,39,41,43,57-91], MARICLE und ZWEIG [22-25,27,29,30,99-108], CHANDROSS [26,92-98], HERCULES [45,109-115] sowie WELLER und ZACHARIASSE [120-127], aber auch von einer Reihe weiterer Gruppen [32,33,35-37,40,42,46-48,124-176] intensiv untersucht. Der überwiegende Teil dieser Arbeiten befaßt sich mit der Aufklärung der Mechanismen der ECL, wobei ein breites Spektrum von Methoden und Erkenntnissen der organischen und physikalischen Chemie angewendet wurde. Während die Eigenschaften und das chemische Verhalten der am Mechanismus beteiligten Radikalionen hauptsächlich mit Methoden der organischen Elektrochemie erforscht werden, fallen die Reaktionen angeregter Zustände und der Emissionsprozeß in den Aufgabenbereich der Photochemie und Spektroskopie. Schließlich sind die präparativen Probleme, die bei der gezielten Synthese lumineszenzfähiger organischer Verbindungen auftreten können, und der Wert der theoretischen Behandlung von Teilschritten der ECL nicht zu unterschätzen.

Eine vollständige Darlegung der Ergebnisse, die in den oben zitierten ca.150 Publikationen beschrieben sind, würde den Rahmen dieses Abschnittes übersteigen. In dieser Literaturübersicht soll vielmehr versucht werden, die grundlegenden Prozesse und Mechanismen der elektrochemischen Lumineszenz und den Stand der Forschungen auf diesem Gebiet aufzuzeigen. Eine tiefergehende Diskussion der Literatur zu mehreren Teilaspekten wird im Zusammenhang mit den eigenen Ergebnissen im Abschnitt V vorgenommen.

1. Radikalionen

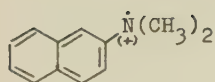
Radikalionen entstehen durch Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons aus neutralen Molekülen und besitzen sowohl radikalischen als auch ionischen Charakter.



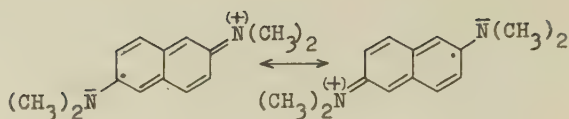
In der Gasphase werden Radikalkationen z.B. durch Elektronenstoß im Massenspektrometer [177,178] oder durch Photoionisierung bei der Photoelektronenspektrometrie [179-181] gebildet. Beide Methoden liefern wie die ESR-Spektroskopie [182] wertvolle Erkenntnisse über die Eigenschaften dieser Teilchen. In Lösung sind Radikalanionen und Radikalkationen bei vielen organischen Reaktionen als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen worden [183-185]. Eine zentrale Rolle spielen sie jedoch als primäre Elektrolyseprodukte in der organischen Elektrosynthese [186-191], die daher mit gewisser Berechtigung als "Chemie organischer Radikalanionen" aufgefaßt werden kann.

Während bei der Elektrosynthese organischer Verbindungen Folgereaktionen wie Protonierung, Deprotonierung, Bindungsspaltung, Substitution, Addition, Eliminierung, Zyklisierung oder Polymerisation erwünscht sind, erfordert die elektrochemische Lumineszenz völlig stabile Radikalanionen. Von entscheidendem Einfluß hierauf ist das Reaktionsmedium. So wird die Lebensdauer der Radikalanionen in sehr gut gereinigten aprotischen Solventien wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Acetonitril, Benzonitril, Propylencarbonat oder Tetrahydrofuran erheblich gesteigert, da diese Lösungsmittel weder starke Elektrophile wie H^+ noch starke Nucleophile wie OH^- oder OR^- als Reaktionspartner zur Verfügung stellen können [51,192]. Die Verwendung von Tetraalkylammoniumperchloraten als inerte nicht hygroskopische Leitsalze sowie der Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit sind weitere Vorbedingungen für die elektrochemische Erzeugung stabiler Radikalanionen.

Für die meisten organischen Verbindungen sind diese energiereichen anodischen oder kathodischen Primärprodukte selbst unter solchen optimalen Bedingungen nicht beständig. Sie erhalten erst dann eine für die ECL ausreichende Lebensdauer, wenn das ungepaarte Elektron und die positive bzw. negative Ladung wie im Falle des Anthracens (9) über ein genügend großes π -Elektronensystem delokalisiert werden kann oder eine Stabilisierung durch geeignete Substituenten möglich wird. Solche stabilisierenden Gruppen wirken sich meistens nur auf eines der beiden Ionen günstig aus. So wird die Lebensdauer der Radikalkationen von 2-Dimethylaminonaphthalin in Dimethylformamid durch Einführung einer zweiten Dimethylaminogruppe von 0,09 auf 15 s erhöht, gleichzeitig tritt jedoch eine Destabilisierung der Radikalanionen auf [101].



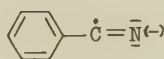
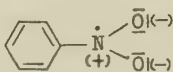
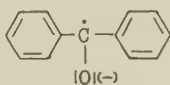
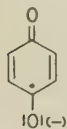
$$\tau = 0,09 \text{ s}$$



$$\tau = 15 \text{ s}$$

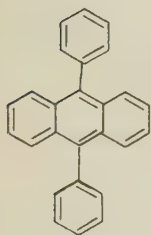
Analog verbessern auch andere Donor-Substituenten wie die Methoxygruppe oder die Methylmercaptogruppe einseitig nur die Eigenschaften der Radikalkationen.

Gruppierungen mit Elektronenakzeptorwirkung begünstigen andererseits die Bildung beständiger Radikalanionen, wie von elektrochemischen Untersuchungen an Chinonen und zahlreichen anderen Carbonylverbindungen, Nitrobenzolderivaten oder Nitrilen bekannt ist [193-196].

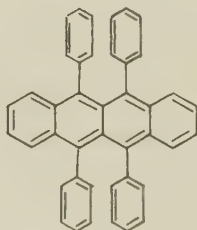


Nachteilig wirken sich für die ECL neben der geringen Tendenz zur Bildung von Radikalkationen niedrigliegende n, π^* -Zustände aus, die die Fluoreszenzquantenausbeute erheblich vermindern.

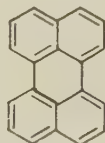
Die Fähigkeit, sowohl stabile Radikalkationen als auch Radikalanionen zu bilden, erfordert im allgemeinen ein größeres π -Elektronensystem, das die positive wie auch die negative Ladung mesomer zu stabilisieren vermag. Beispiele für solche Verbindungen sind eine Reihe von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wie 9,10-Diphenylanthracen (DPA), Rubren (R), Perylen (PER) oder 1,3,6,8-Tetraphenylpyren (TPP).



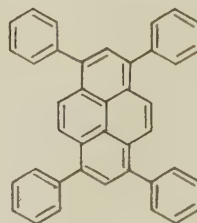
DPA



R

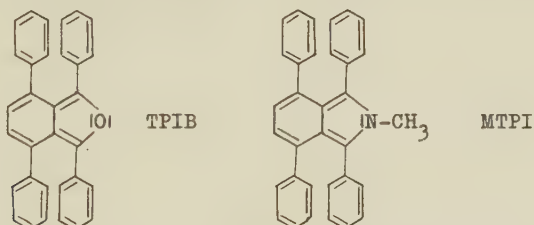


PER

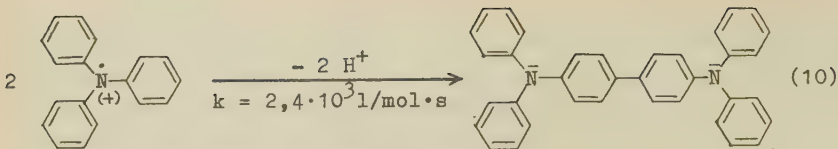


TPP

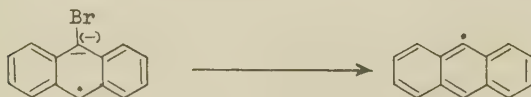
Relativ günstige strukturelle Voraussetzungen für die Stabilisierung von positiver und negativer Ladung weisen auch Aryl-substituierte Isobenzofurane und Isoindole aufgrund der gleichzeitig im Molekül vorhandenen chinoiden Bindungsverhältnisse und des elektronendrückenden Heteroatoms auf [103].



Halogenatome erhöhen hingegen nach dem gleichen Prinzip nur die Lebensdauer von Radikalkationen. Während z.B. Triphenylamin in Acetonitril mit einer Geschwindigkeitskonstante von $2,4 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ anodisch in N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin umgewandelt wird [198], bildet Tri-p-chlorphenylamin unter den gleichen Bedingungen stabile Kationen.



Die reduktive Abspaltung von Halogenidionen hat andererseits eine beträchtliche Destabilisierung der Radikalanionen zur Folge [199, 200].

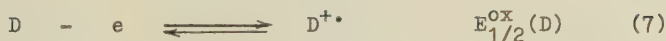


Dieser Prozeß führt zu einem abweichenden, diskontinuierlichen ECL-Mechanismus (vgl. Abschnitt II/7).

Neben der von der Struktur abhängigen mehr oder weniger starken Tendenz zur irreversiblen Umwandlung besitzen die Radikalanionen einige weitere für die ECL ungünstige Eigenschaften. Sie sind effektive Löscher für angeregte Zustände, was sich vor allem auf die längerlebigen Triplettmoleküle auswirkt [63,201,202] und die ECL-Intensität beträchtlich senken kann. Weiterhin werden durch die Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons im Vergleich zum neutralen Molekül im Radikalanion zusätzliche Elektronenübergänge möglich, die zu intensiven Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich führen [185,203-205] und im Falle einer ungünstigen ECL-Zelle die Lumineszenz durch Reabsorption schwächen. Schließlich können auch stabile Radikalanionen mit den Kationen des Leitelektrolyten (insbesondere mit kleinen oder mehrfach geladenen Kationen) Ionenpaare bilden [206,207]. Die Auswirkung dieser Assoziatbildung auf die ECL ist bisher nicht untersucht.

2. Methoden zur Erzeugung der elektrochemischen Lumineszenz

Wie einleitend gezeigt wurde, ist die elektrochemische Bildung der Radikalanionen der erste Schritt im ECL-Prozeß. Die Vorgänge sind hier für ein gemischtes ECL-System unter der Annahme, daß die Komponente A in den angeregten Zustand A^* überführt wird, nochmals angegeben. Als Reaktionsmedium wird allgemein eine Lösung eines Tetraalkylammoniumsalzes in einem aprotischen Lösungsmittel (am häufigsten Dimethylformamid (DMF) oder Acetonitril (AN)) verwendet.



Thermodynamisch sind die reversiblen Elektrodenreaktionen (6) und (7) durch das jeweilige Standard-Redoxpotential E^0 charakterisiert. Die für anorganische Systeme gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von E^0 bereiten wegen der geringen Stabilität der Radikationen $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ für organische Redoxgleichgewichte häufig Schwierigkeiten, so daß an ihrer Stelle meistens die reversiblen polarographischen Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{\text{red}}(A)$ bzw. $E_{1/2}^{\text{ox}}(D)$ benutzt werden. Dieses führt nach Gl. (13) nur zu geringfügigen Differenzen, da die Diffusionskoeffizienten von A und $A^{\cdot-}$ (bzw. von D und $D^{\cdot+}$) annähernd gleich sind [208].

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{red}}}{D_{\text{ox}}}} \approx E^0 \quad (13)$$

Häufig werden auch die Peakpotentiale E_p der zyklischen Voltammetrie an ruhenden Elektroden verwendet, die für einelektronische reversible Vorgänge durch die Beziehung (14) mit E^0 verknüpft sind [209].

$$(E_p - E^0)n = 28,5 \text{ mV bei } 25^\circ \text{C} \quad (14)$$

Kathodenprozeß $A/A^{\cdot-}$: $n = -1$

Anodenprozeß $D/D^{\cdot+}$: $n = +1$

Die Kenntnis von $E_{1/2}^{\text{red}}(A)$ und $E_{1/2}^{\text{ox}}(D)$ ist sowohl für die praktische Erzeugung der ECL als auch für die thermodynamische Behandlung der Reaktion (12) von Bedeutung. Dieses geht aus Abb. 1 hervor, in der der vollständige Verlauf der Voltammogramme der beiden Komponenten A und D schematisch dargestellt ist.

Außer $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ können bei negativerem Potential auch die Anionen $D^{\cdot-}$ und $A^{\cdot-}$ und bei positiverem Potential die Kationen D^{++} und A^{++} entstehen. Diese Produkte sind im allgemeinen instabil und verkürzen die Leuchtdauer der ECL-Zelle. Die für die Anregung der Lumineszenz gewählten Kathoden- und Anodenpotentiale $E_{\text{ECL}}^{\text{red}}$ und $E_{\text{ECL}}^{\text{ox}}$ müssen daher im Grenzstrombereich der Prozesse (6) und (7) so gewählt werden, daß höhere Stufen nicht erfaßt werden.

Für einen effektiven und kontinuierlichen Ablauf der Reaktionsfolge (6), (7) und (12) müssen die Radikationen $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ un-

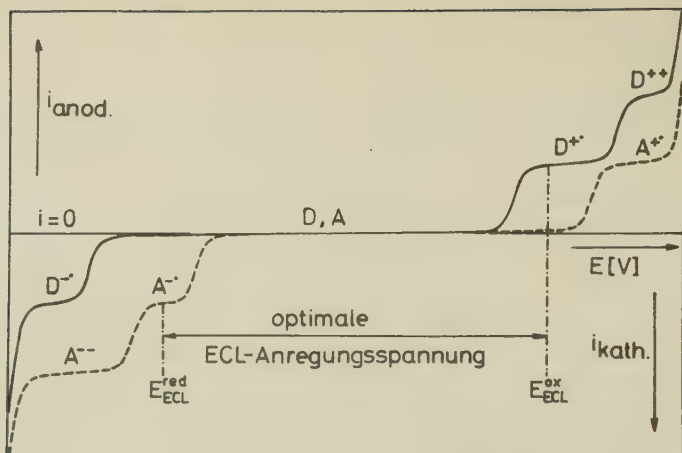


Abb. 1. Voltammetrische Kurven der Komponenten A und D eines gemischten ECL-Systems.

mittelbar nach ihrer Erzeugung miteinander in Reaktion treten. Hierfür geeignete Versuchsanordnungen können in Gleich- und Wechselstrommethoden unterteilt werden.

a) Gleichstrommethoden

Bei Verwendung von Gleichspannung werden $A^{-\bullet}$ und $D^{+\bullet}$ an zwei getrennten Elektroden erzeugt und gelangen durch Konvektion oder Diffusion zueinander. Eine für Versuchszwecke elegante Methode ist die rotierende Scheiben-Ring-Elektrode, die seit ihrer erstmaligen Beschreibung durch FRUMKIN und NEKRASOV [210] in zunehmendem Maße zur Lösung von Problemen der Elektrochemie genutzt wird (Literaturübersichten siehe [211-214], und deren Anwendbarkeit zur ECL-Anregung von MALOY, PRATER und BARD gezeigt wurde [21,58,61,62,68,69]). Das Wirkprinzip wird anhand der Abb. 2a deutlich. Mit Hilfe eines Potentiostaten wird das Scheibenpotential bei E_{ECL}^{red} konstant gehalten. Die hier gebildeten Radikalanionen $A^{-\bullet}$ gelangen durch konvektive Diffusion in der Lösung in radialer Richtung entlang der Scheibe in den Bereich der Ringelektrode, wo sie mit den am Ring ebenfalls unter Potentialkontrolle bei E_{ECL}^{ox} erzeugten Radikalkationen $D^{+\bullet}$ in Reaktion treten. Es kann gleichermaßen auch $D^{+\bullet}$ an der Scheibe und $A^{-\bullet}$ am Ring

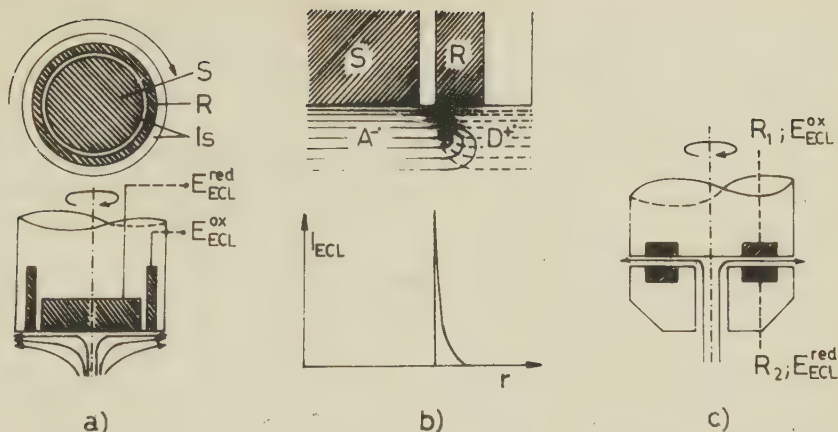


Abb. 2. a) Aufbau und Strömungsprofil einer rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode.
 b) Konzentrationsprofile für $D^{+\bullet}$ (ohne Scheibenstrom) und $A^{+\bullet}$ (im ECL-Experiment) sowie radiale Lumineszenzverteilung an der Scheiben-Ring-Elektrode nach [61].
 c) Rotierende Doppelring-Elektrode [26]. R = Ringelektrode; S = Scheibenelektrode; Is = isolierendes Material.

erzeugt werden, wobei jedoch aus der Scheibenelektrodenreaktion bevorzugt die stabileren Teilchen hervorgehen sollten, da sie einen weiteren Weg bis zur Reaktionszone haben.

Die Konzentrationsprofile von $A^{+\bullet}$ und $D^{+\bullet}$ sowie die radiale Verteilung der Lumineszenzintensität (Abb. 2b) wurden durch Digitalsimulation berechnet [61]. Die Emission tritt im Gebiet der Überschneidung der Profillinien als scharfer Lichtkreis an der Innenkante der Ringelektrode auf. Als stationäre Methode eignet sich die rotierende Scheiben-Ring-Elektrode besonders zur Ermittlung der ECL-Quantenausbeuten Φ_{ECL} nach Gl. (15) [21,62].

$$\Phi_{ECL} = \frac{\text{Anzahl der emittierten Photonen}}{\text{Anzahl der erzeugten Radikationen einer Art}} = \frac{I \cdot F}{i} \quad (15)$$

I = Intensität [Einstein/s]; F = Faraday-Konstante;
 i = Elektrolysestrom [Coulomb/s].

Sie ist weiterhin vorteilhaft zur Untersuchung der Potentialabhängigkeit der ECL-Intensität und des Einflusses irreversibler

Radikationenreaktionen auf die Lumineszenz angewendet worden [62].

Als besonders effektive Anordnung, die auf dem gleichen Prinzip beruht, wurde von CLARENBACH, GRABNER und BRAUER eine rotierende Doppelring-Elektrode (Abb. 2c) angewendet und theoretisch untersucht [126]. Die ECL entsteht hier zwischen zwei in axialer Richtung nahe übereinander befindlichen Ringelektroden, zwischen denen die Lösung infolge der Zentrifugalkräfte hindurchströmt.

Eine sehr einfache, bisher allerdings nicht realisierte Möglichkeit zur Anregung der ECL mit Gleichspannung ist die Dünnschichtzelle mit optisch transparenten Elektroden (Abb. 3). Zwischen beiden parallelen Elektroden besteht ein so geringer Abstand (ca. $1\text{ }\mu\text{m}$), daß die relativ langsame Diffusion als alleiniger Transportvorgang einen hohen Umsatz der Reaktion (12) und damit gute Lichtintensitäten gewährleistet.

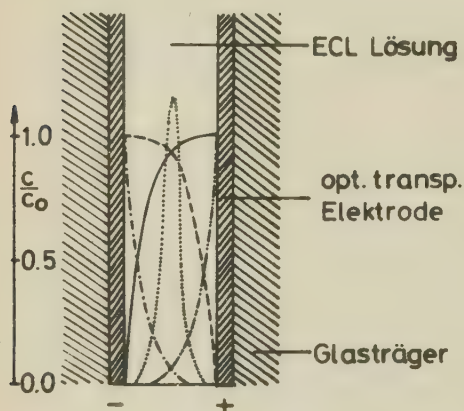


Abb.3. Dünnschicht-ECL-Zelle mit eingezeichneten Konzentrationsprofilen (— = A; - - - = A⁻; --- = D; ···· = D⁺) und Lumineszenzprofil (····).

Bedingt durch das sehr geringe Volumen ist hier im Gegensatz zu den übrigen Methoden kein größeres Reservoir für den Ersatz irreversibel umgesetzter Substanz vorhanden. Daher stellt die Dünnschichtzelle äußerst hohe Anforderungen an die Stabilität der Radikationen, denen die bisher verwendeten Systeme nicht gerecht werden.

b) Wechselstrommethoden

Die Erzeugung der elektrochemischen Lumineszenz mit Wechselstrom beruht auf der abwechselnden Bildung von $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ an einer Elektrode. Die in der kathodischen Wechselstromphase entstehenden Radikalanionen diffundieren in das Innere der Lösung und werden dort nach Potentialwechsel von den anodisch gebildeten Radikalkationen erreicht. Dadurch entsteht einige μm von der Elektrodenoberfläche entfernt eine schmale leuchtende Zone, deren Emissionsintensität mit der Wechselstromfrequenz pulsiert (vgl. Abb. 5).

Erste ECL-Versuche wurden mit sinusförmiger Wechselspannung vorgenommen [57,92,164]. Dieses Verfahren ist jedoch aus elektrochemischer Sicht ungeeignet, da sich das Elektrodenpotential während der überwiegenden Zeit im Bereich zwischen $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A})$ und $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D})$ aufhält oder bei Wahl einer größeren Amplitude bereits die Bereiche der irreversiblen Elektrodenprozesse von A und D erreicht (vgl. Abb. 1). Daher wurden in neueren Arbeiten generell rechteckförmige Wechselspannungen benutzt.

Das Schaltbild einer potentiostatischen Anordnung zur Lumineszenzanregung mit Rechteckimpulsen ist in Abb. 4a dargestellt. Mit Hilfe der beiden Potentiometer P_1 und P_2 sowie des mit geeigneter Frequenz (z.B. 50 Hz) arbeitenden Umschaltrelais wird die Sollspannung U_S des Potentiostaten so dimensioniert, daß die Arbeitselektrode AE abwechselnd die für den ECL-Prozeß optimalen Potentiale $E_{\text{ECL}}^{\text{red}}$ und $E_{\text{ECL}}^{\text{ox}}$ (vgl. Abb. 1) annimmt. Da die Elektrodenpotentiale in der kathodischen und der anodischen Rechteckimpulsphase mittels P_1 und P_2 unabhängig voneinander einstellbar sind und kontinuierlich variiert werden können, eignet sich die in Abb. 4 dargestellte Schaltung zur Untersuchung der Abhängigkeit der ECL vom Potential.

FELDBERG berechnete mittels der Digitalsimulation für den ersten negativen und positiven Impuls eines Rechteckspannungsexperimentes quantitative Beziehungen zwischen dem Elektrolysestrom, der Lumineszenzintensität, der Zeit und den kinetischen Parametern des ECL-Prozesses (Diffusionskoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten) [137,138]. Die Verhältnisse sind für ein einheitliches ECL-System ($A = D = M$) schematisch in Abb. 4 wiedergegeben. Beim Einschalten und beim Potentialwechsel erreicht die Stromstärke sehr hohe Werte, da die sprunghafte Potentialänderung mit

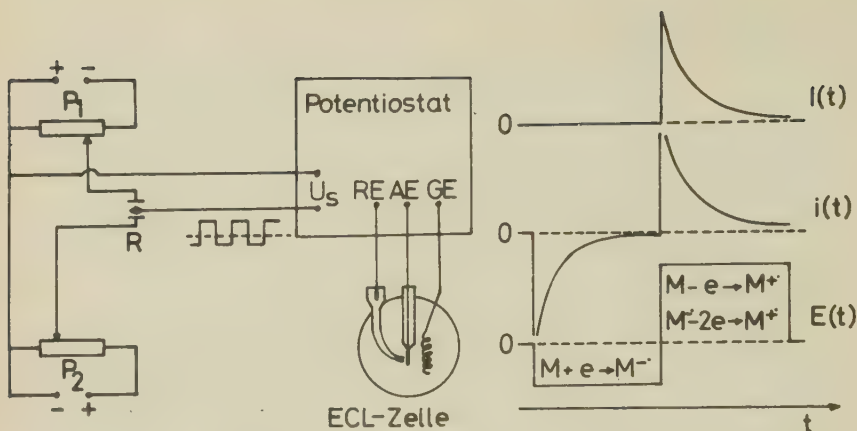
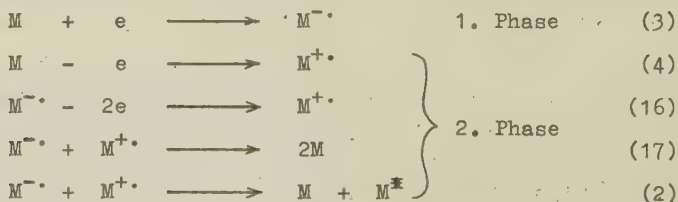


Abb. 4. a) Potentiostatische Versuchsanordnung zur Erzeugung von ECL. P₁, P₂ = Potentiometer; R = kontinuierlich arbeitendes Umschaltrelais; AE = Arbeitselektrode; GE = Gegenelektrode; RE = Referenzelektrode.
 b) Zeitlicher Verlauf des Elektrodenpotentials von AE E(t), der Elektrolysestromstärke i(t) und der Lumineszenzintensität I(t) für die beiden ersten Rechteckimpulsphasen.

beträchtlichen Kapazitätsströmen verbunden ist. Der FARADAYsche Strom sinkt infolge der Konzentrationsabnahme in der Elektrodenumgebung im Verlaufe jeder Phase langsam ab. In der zweiten (in Abb. 4b positiven) Phase fließt insgesamt mehr Strom als in der ersten, da hier außer der anodischen Umsetzung von M auch M⁻ direkt (16) oder zum größten Teil indirekt über den homogenen Elektronentransfer (2) bzw. (17) oxidiert werden muß.



Nach Berechnungen von BEZMAN und FAULKNER beträgt der Anteil der für die ECL ineffektiven Elektrodenreaktion (16) nur ca. 7,5 % [82].

Dieser überraschend geringe Wert wird anhand der in Abb. 5 dargestellten Konzentrationsprofile, die sich nach FELDBERG zu einem mittleren Zeitpunkt der zweiten Phase ergeben [137], deutlich.

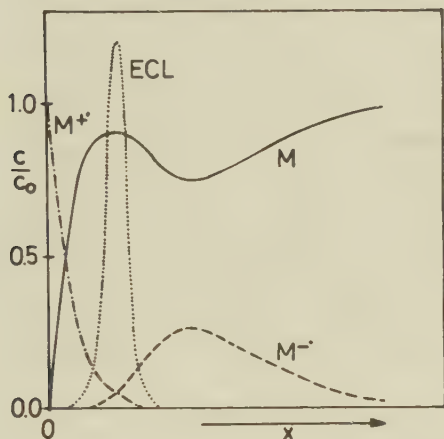


Abb. 5. Normierte Konzentrationsprofile und Lumineszenzprofil für ein einheitliches ECL-System bei Rechteckimpulsanregung nach [137]. x = Abstand von der Elektrodenoberfläche.

Dementsprechend sind die Radikalanionen schon kurz nach dem Potentialwechsel durch die lumineszierende Reaktionsschicht, in der die Ausgangsverbindung M dominiert, und die Radikalkationenschicht von der Elektrode getrennt.

Die Lumineszenz kann naturgemäß erst in der zweiten Phase beobachtet werden (vgl. Abb. 4b). Wie der Elektrolysestrom besitzt auch die Emissionsintensität unmittelbar nach dem Potentialsprung ein Maximum und klingt mit der Zeit ab. Unter der Annahme, daß die Reaktion (2) diffusionskontrolliert verläuft und zum ersten angeregten Singulettzustand $^1M^*$ führt, wird die Abhängigkeit der ECL-Intensität I von der Zeit t_2 nach dem Potentialsprung durch (18) bestimmt [137, 138].

$$\lg \frac{I \cdot F}{\pi^{1/2} \cdot \Phi_{ECL} \cdot i_1} = -1,45 (t_2/t_1) + 0,71 \quad (18)$$

I = ECL-Intensität [Einstein/s]; F = Faraday-Konstante;
 Φ_{ECL} = ECL-Quantenausbeute; i_1 = FARADAYscher Strom am Ende des ersten Rechteckimpulses; t_1, t_2 = Dauer der 1. bzw. 2. Rechteckimpulsphase.

Sind Triplettzustände am ECL-Mechanismus beteiligt (vgl. Abschn. II/5), so sinkt die Intensität bei Anwesenheit von Triplett-Löschern wesentlich schneller, wobei die Theorie im Extremfall die Neigung $-2,90$ anstelle von $-1,45$ für die logarithmische Auftragung nach (18) zuläßt. Die "FELDBERG-Analyse" von Intensitäts-Zeit-Kurven (18) wurde mehrfach zur Klärung mechanistischer Probleme der ECL herangezogen [96,109,124,125]. Erweiterungen von BEZMAN und FAULKNER ermöglichen die quantitative experimentelle Bestimmung der ECL-Quantenausbeute Φ_{ECL} und die Anwendung auf gemischte ECL-Systeme [79-38].

Die digitale Simulation der ECL-Prozesse für eine größere Anzahl von Zyklen wurde von CRUSER und BARD unter Berücksichtigung irreversibler Nebenreaktionen einer Radikationenart vorgenommen [59]. Der Verlauf einer typischen Intensitäts-Zeitabhängigkeit ist in Abb. 6 für den Fall partiell instabiler Radikalkationen dargestellt.

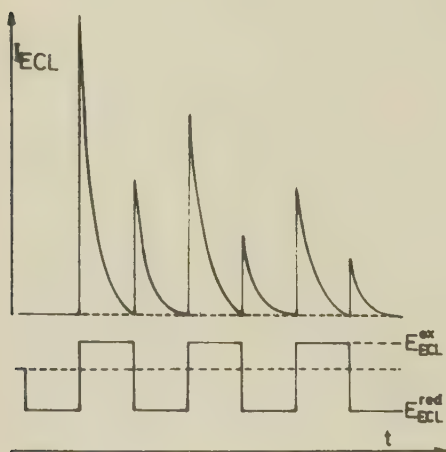


Abb. 6. ECL-Intensitäts-Zeit-Abhängigkeit bei geringer Stabilität der Radikalkationen und Lumineszenzanregung durch Rechteckspannung [59].

Die irreversible Umsetzung von $M^{+\bullet}$ führt einerseits zu einem stetigen Absinken der Gesamtintensität. Darüberhinaus wird in jeder kathodischen Phase eine geringere Intensität beobachtet, weil die in der vorangegangenen anodischen Phase gebildeten Kationen bereits anderweitig verbraucht wurden und nicht mehr für die Lumineszenz zur Verfügung stehen. In der anodischen Phase

kann der zur Lumineszenz führende Elektronentransfer zwischen M^{+} und den im Überschuß vorhandenen Radikalanionen $M^{\cdot-}$ hingegen besser mit der irreversiblen Reaktion konkurrieren. Die quantitative Auswertung der Intensitäts-Zeit-Kurven mit Hilfe von theoretisch berechneten Arbeitskurven lieferte die Geschwindigkeitskonstanten von Radikationenreaktionen.

Für die obigen Betrachtungen wurde die potentiostatische Versuchsanordnung (Abb. 4a) zugrundegelegt. Die Lumineszenzanregung läßt sich vorteilhaft auch in einer ungeteilten Zweielektrodenzelle kontrolliert durchführen, wenn beide Elektroden die gleiche Oberfläche besitzen und eine symmetrische Rechteckspannung verwendet wird. Kapazitäts- und FARADAYsche Ströme sind in diesem Fall für beide Elektroden gleich groß. Wählt man die Amplitude der Rechteckspannung in der in Abb. 1 als "optimale ECL-Anregungsspannung" gekennzeichneten Größe, so stellen sich bei $C_A = C_D$ die Potentiale E_{ECL}^{red} und E_{ECL}^{ox} alternierend an beiden Elektroden ein.

Die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht beim Potentialsprung führt zu sehr hohen Strommaxima (vgl. Abb. 4b) und belastet daher die Rechteckspannungsquelle sowie die elektrischen Zuleitungen beträchtlich. Die Rechteckimpulsanregung der ECL scheint daher abgesehen von Spezialanwendungen (wie z. B. für einen möglichen ECL-Laser [39,40]) trotz der erreichbaren guten Emissionsintensitäten für eine breite praktische Nutzung ungeeignet [216]. Die elektrotechnisch günstigere Sinusspannung scheidet hingegen aus elektrochemischer Sicht aus. Die einzige wirklich in großem Maßstab praktikable ECL-Anordnung scheint somit die Dünnschichtzelle (Abb. 3) zu sein, wenn die hohen Ansprüche an die Reversibilität der ECL-Teilprozesse durch das Auffinden geeigneter Systeme erfüllt werden können.

3. Erzeugung angeregter Zustände durch homogene Elektronenübertragung

Die direkte Erzeugung angeregter Zustände in heterogenen stark exoenergetischen Redoxvorgängen an Metallelektroden, wie sie z.B. von MARICLE und ZWEIG [100,105,107] zur Erklärung der "Präannihilations-ECL" (siehe Abschnitt II/5) angegeben wurde, ist nicht möglich. Wie sowohl durch eine Abschätzung der Redoxpotentiale einiger Triplett-Zustände von CHANDROSS und VISCO [95] als auch

mit Hilfe kinetischer Betrachtungen von MARCUS [139] gezeigt wurde, werden angeregte Zustände unter diesen Bedingungen gelöscht. Läßt man die Verhältnisse an Halbleiterelektroden, die abweichend hiervon bei günstiger Lage und Breite des Leitungs- und des Valenzbandes auch eine Anregung durch heterogenen Elektronentransfer ermöglichen [46-48,139] außer Betracht, so stellt die homogene Elektronenübertragung zwischen Radikalanionen und Radikalkationen die Schlüsselreaktion im ECL-Prozeß dar.

In Abb. 7 sind die Vorgänge bei dieser Reaktion anhand der höchsten bindenden und der niedrigsten antibindenden Orbitale von M, $M^{\cdot-}$, $M^{+\cdot}$, $^1M^*$ und $^3M^*$ für ein einheitliches ECL-System wiedergegeben, wobei in der stark vereinfachten Darstellung der Einfluß der unterschiedlichen Besetzung und des Elektronenspins auf die Energie der Terme nicht zum Ausdruck kommt.

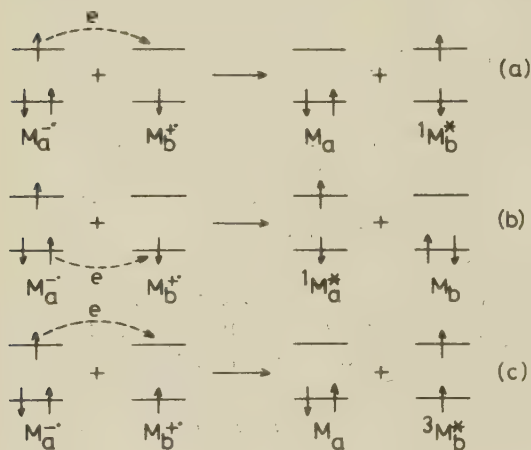


Abb. 7. Bildung angeregter Zustände durch Elektronentransfer zwischen Radikalanionen.

Erfolgt der Elektronentransfer vom antibindenden Orbital des Radikalanions zum antibindenden Orbital des Radikalkations (Abb. 7a), so resultiert der angeregte Zustand aus dem Kation, während bei dem Übergang zwischen beiden Grundzuständen (Abb. 7b) das Radikalanion in das angeregte Molekül überführt wird. Je nach der Orientierung des Elektronenspins können Singulett-Zustände (Abb. 7a und b) oder Triplett-Zustände (Abb. 7c) entstehen. Die weiterhin als Produkte möglichen angeregten Molekülkomplexe werden im

Abschnitt II/6 behandelt. Neben den in Abb. 7 dargestellten Prozessen muß in jedem Fall der direkte Übergang in zwei Singulett-Grundzustände beachtet werden. Welcher dieser konkurrierenden Reaktionswege bevorzugt abläuft, wird durch eine Reihe von Kriterien bestimmt.

Aus thermodynamischer Sicht können angeregte Zustände beim Elektronentransfer nur entstehen, wenn der Betrag der Reaktionsenthalpie ΔH für die in den Grundzustand führende Reaktion, der sich in guter Näherung aus den Halbstufenpotentialen $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{M})$ und $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{M})$ berechnen läßt, größer oder gleich der Energie E_S oder E_T von $^1\text{M}^*$ bzw. $^3\text{M}^*$ ist [77, 116, 135, 146, 147].

$$-\Delta H = F \cdot [E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{M}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{M})] - T \cdot \Delta S \geq E_S(\text{M}) \quad (19)$$

$$-\Delta H = F \cdot [E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{M}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{M})] - T \cdot \Delta S \geq E_T(\text{M}) \quad (20)$$

Der Entropieterm $T \cdot \Delta S$ wurde hierbei zu 0,1...0,2 eV abgeschätzt [116, 135, 173]. In Abb. 8 ist dieses thermodynamische Kriterium durch ein Termschema veranschaulicht.

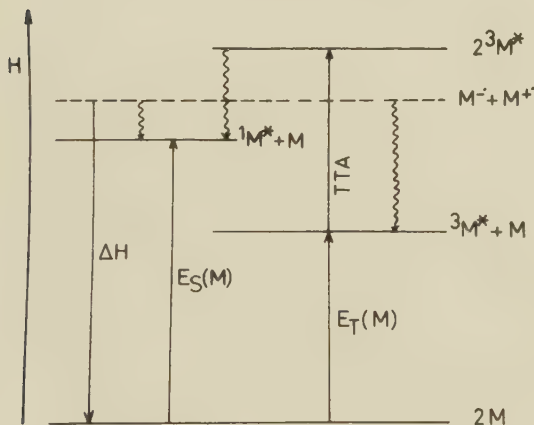


Abb. 8.

Zum thermodynamischen Kriterium der Bildung angeregter Zustände durch Elektronentransfer.

JUNG und SAUER untersuchten die Thermodynamik der Elektronentransferreaktion mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen [143, 144]. ΔH ergibt sich hierbei als Summe der negativen Enthalpie

einer hypothetischen Gasphasenreaktion (bestimmbar aus der Ionisierungsenergie I und der Elektronegativität EA von M) und der positiven Änderung der Solvatationsenthalpie bei der ECL-Reaktion $\Delta H_{\text{solv.}}$.

$$\Delta H \approx -I(M) + EA(M) + \Delta H_{\text{solv.}} \quad (21)$$

$$\Delta H_{\text{solv.}} = H_{\text{solv.}}(\text{Produkte}) - H_{\text{solv.}}(\text{Radikationen}) \quad (22)$$

Da der Betrag der Solvatationsenthalpie der Ionen mit fallender Polarität des Lösungsmittels stärker absinkt als für die neutralen Reaktionsprodukte, sollte ΔH mit sinkender Polarität (d.h. abnehmendem $\Delta H_{\text{solv.}}$) negativer werden. Hierdurch wird entsprechend (19) bzw. (20) die Bildung angeregter Zustände erleichtert. PIGHIN zeigte jedoch am Beispiel des Rubrens, daß dieser Einfluß durch die gleichzeitige Zunahme des Entropieterms $T \cdot \Delta S$ kompensiert wird [173].

Auch bei Erfüllung der Kriterien (19) oder (20) ist die stark exotherme Bildung von Produkten im Grundzustand thermodynamisch eindeutig begünstigt. Daß trotzdem angeregte Zustände mit beträchtlicher Ausbeute entstehen, wird erst aus einer kinetischen Betrachtung verständlich. Eine theoretische Behandlung dieser Frage führte MARCUS bereits 1965 durch [139]. Die Freie Enthalpie G der Reaktanden R ($M^{\cdot-}$ und $M^{\cdot+}$) kann prinzipiell in Abhängigkeit von den Kernkonfigurationen und den Bindungslängen der Radikationen und von der Orientierung der umgebenden Solvens-Moleküle durch eine (multidimensionale) Potential-Energie-Fläche beschrieben werden. Eine analoge Potential-Energie-Fläche ist für die Produkte P und P^* im Grundzustand ($2M$) bzw. im angeregten Zustand ($M + M^*$) denkbar. Für die Betrachtung des Elektronentransfers in einer zweidimensionalen Darstellung muß ein geeigneter Schnitt durch diese Potential-Energie-Flächen gewählt werden, der die Annäherung der Reaktanden und die damit verknüpfte Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle und die Änderung der Bindungslängen enthält (vgl. Abb. 9).

Ein Übergang von R nach P bzw. P^* kann nur isoenergetisch bei einem Schnittpunkt der entsprechenden Potential-Energie-Flächen erfolgen, da während des sehr schnellen Elektronentransfers eine Änderung der Kernkonfigurationen nicht möglich ist. Im Schnittpunkts-Bereich (Übergangskomplex), in dem die Geometrien von R

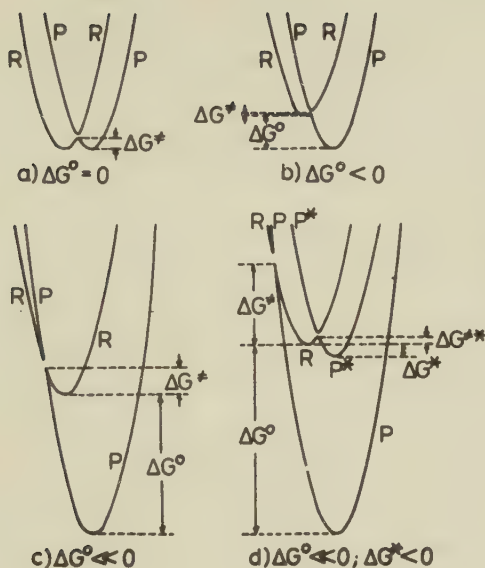


Abb. 9

Schnitte durch die Potential-Energie-Flächen der Reaktanden R und der Produkte P und P^{*} im Grundzustand bzw. im angeregten Zustand beim Elektronentransfer nach MARCUS [139].

ΔG° u. $\Delta G^\ddagger$ = Freie Reaktionsenthalpien der Bildung von P bzw. P^{*}; $\Delta G^\ddagger$ u. $\Delta G^{\ddagger*}$ = entsprechende Aktivierungsenthalpien.

und P (bzw. P^{*}) somit übereinstimmen, kommt es zu einer starken Kopplung der Reaktanden- und Produktzustände, die zu der eingezeichneten Aufspaltung führt und einen adiabatischen Übergang ermöglicht.

Nimmt man wie in Abb. 9 an, daß der für den Reaktionsablauf entscheidende Schnitt durch die Potential-Energie-Flächen einen parabelförmigen Verlauf besitzt, wobei die Scheitelpunkte der Parabeln die stabilen Zustände von R, P und P^{*} darstellen, so zeigt sich beim Vergleich der Kurven 9a bis 9d ein typischer Zusammenhang zwischen der Freien Reaktionsenthalpie ΔG° und der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ der homogenen Redoxreaktion, der nach der MARCUSschen Theorie [139,217,218] durch die Gleichungen (23) bis (25) quantitativ wiedergegeben wird.

$$k = k_d \cdot g \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / R \cdot T) \quad (23)$$

$$\Delta G^\ddagger = W^R + (\lambda / 4) [1 + \Delta G_{R0} / \lambda]^2 \quad (24)$$

$$\Delta G_{R0} = \Delta G^\circ + W^P - W^R \quad (25)$$

k = Geschwindigkeitskonstante der homogenen Redoxreaktion; k_d = durch Diffusion begrenzte maximale Geschwindigkeitskonstante; g = Spin-statistischer Faktor; g = Übergangswahrscheinlichkeit im aktivierten Komplex; $\Delta G^\ddagger$ = Freie Aktivierungsenthalpie; λ = Umordnungsterm, abhängig von der Änderung der Bindungsabstände, Bindungswinkel und Solvationszustände beim Übergang von R nach P bzw. $P^\ddagger$; ΔG^0 = Freie Reaktionsenthalpie; W^R u. W^P = elektrostatische Arbeit, um die Reaktanden bzw. die Produkte in den aktivierten Komplex zu überführen.

Vernachlässigt man die in polaren Lösungsmitteln kleinen Werte von W^R und W^P [136], so geht (24) mit $\Delta G_{R0} \approx \Delta G^0$ in (26) über.

$$\Delta G^\ddagger \approx (\lambda/4) [1 + \Delta G^0/\lambda]^2 \quad (26)$$

Wenn die Freie Enthalpie der in den Grundzustand führenden Reaktion ausgehend von $\Delta G^0 = 0$ (Abb. 9a) zunehmend negativ wird, so verkleinert sich die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ zunächst (Abb. 9b) und erreicht bei $\Delta G^0 = -\lambda$ ihren minimalen Wert ($\Delta G^\ddagger \approx 0$). Bei weiterer Negativierung von ΔG^0 steigt entsprechend Gl.(26) $\Delta G^\ddagger$ wieder an (vgl. Abb. 9c), wobei die Schnittpunktsregion sich immer mehr von den stabilen Konfigurationen der Reaktanden R und der Produkte P entfernt. Gleichzeitig sinkt die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger\ddagger}$ für die Bildung der angeregten Produkte $P^\ddagger$. Wie anhand Abb. 4d deutlich wird, besitzt daher bei Erfüllung der thermodynamischen Kriterien (19) bzw. (20) von beiden konkurrierenden Reaktionen der Übergang in die angeregten Produkte $P^\ddagger$ die weitaus niedrigere Aktivierungsenthalpie.

$$\Delta G^\ddagger \leq 0; \quad \Delta G^{\ddagger\ddagger} \ll \Delta G^\ddagger \quad (27)$$

Diese eindeutige kinetische Begünstigung der Bildung angeregter Zustände bei stark exoenergetischen, homogenen Elektronentransfer-Prozessen wird von MARCUS an einem Beispiel quantitativ gezeigt [139]. Untersuchungen am Tetramethyl-p-phenylendiamin ergaben für den Umordnungsterm λ einen Wert von etwa 16 kcal/mol (0,69 eV) [218], der näherungsweise auch für andere Elektronentransfer-Prozesse unter Beteiligung aromatischer π -Systeme verwendet werden kann [136]. Daraus resultieren für ein typisches ECL-System mit (26) folgende Verhältnisse:

$$\begin{array}{lll} \lambda = 0,69 \text{ eV} & \begin{array}{l} \Delta G^0 = -3,0 \text{ eV} \\ \Delta G^\ddagger = 0 \text{ eV} \\ \Delta G^\ddagger = -0,43 \text{ eV} \end{array} & \begin{array}{l} \Delta G^\ddagger = 1,9 \text{ eV} \\ \Delta G^{\ddagger\ddagger} = 0,17 \text{ eV} \\ \Delta G^{\ddagger\ddagger} = 0,014 \text{ eV} \end{array} \end{array} \quad (28)$$

Das bedeutet, daß in diesem Fall die angeregten Produkte um den Faktor 10^7 bis 10^{10} schneller entstehen sollten als die Moleküle im Grundzustand.

Anknüpfend an die MARCUSsche Theorie untersuchte HOYTINK die kinetischen Aspekte der Kationen-Anionen-Annihilation für Benzol, Naphthalin, Anthracen und Tetracen [135,136]. Da die Kernkonfigurationen von M , $M^{\cdot-}$, $M^{+\cdot}$, $^3M^{\ddagger}$ und $^1M^{\ddagger}$ sich für diese großen Π -Elektronensysteme nur geringfügig unterscheiden, liefert nach diesen Arbeiten die Reorientierung der Lösungsmitteldipole beim Elektronentransfer den entscheidenden Beitrag zum Umordnungs-Term λ . Für λ wird hier der gerundete Wert von 5000 cm^{-1} ($0,62 \text{ eV}$) angenommen. Der Abstand zwischen den Ionen im reagierenden Komplex wird zu $10 \text{ \AA}$ (zwei Solvatschichten) abgeschätzt. Während der ionische Ausgangszustand eine sehr starke Orientierungspolarisation der Solvathülle bewirkt, sind die Lösungsmitteldipole im Endzustand nur schwach orientiert.

Als geeignete Reaktionskoordinate verwendet HOYTINK eine Größe m , die formal den Teil der Ladung angibt, der bereits vom Radikalanion auf das Radikalkation übertragen wurde. m ist für den stabilen Ausgangszustand ($M^{\cdot-} + M^{+\cdot}$) 0 und für die verschiedenen ungeladenen Produkte +1. Der Verlauf der Potential-Energie-Kurven (Abb. 10) wird durch die Freie Enthalpie der Ionen (bzw. neutralen Produkte) in der Solvathülle bestimmt, die dem jeweiligen m -Wert entspricht. Diese Freie Enthalpie G_{pol} kann mittels einer einfachen empirischen Beziehung (29) als Funktion von m berechnet werden [218].

$$G_{\text{pol}} = m^2 \cdot \lambda \quad (29)$$

Die Potential-Energie-Kurven besitzen somit wiederum eine parabelförmige Gestalt, wobei die Scheitelpunkte durch die Freien Enthalpien der Ausgangszustände (ΔG^0) und der möglichen angeregten Reaktionsprodukte (E_S bzw. E_T) festgelegt sind. Diese Größen sind aus elektrochemischen bzw. spektroskopischen Messungen für die untersuchten Verbindungen bekannt [135,219-222]. Abb. 10 zeigt die so für die verschiedenen angeregten Reaktionsprodukte des einheitlichen Anthracen-ECL-Systems berechneten Kurven. Die Schnittpunkte der Parabeln $m^{\ddagger}$ können mit Hilfe der Gl.(30) aus der Freien Enthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ der jeweils betrachteten Reaktion berechnet werden.

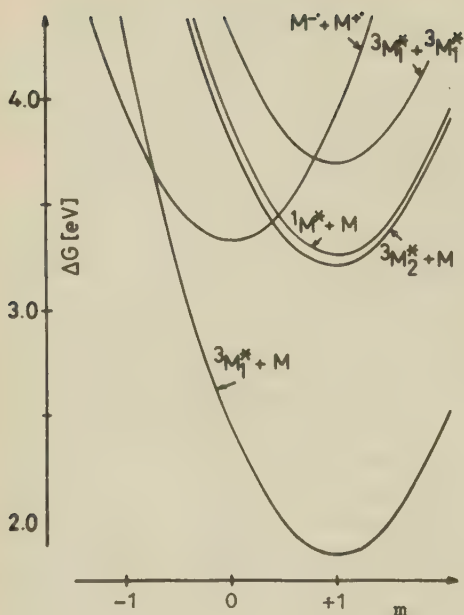


Abb. 10

Energie der Radikationen und der möglichen angeregten Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Reaktionskoordinate m für Anthracen [136].

$$1 - 2 m^{\ddagger\ddagger} = \Delta G^{\ddagger\ddagger} \quad (30)$$

Durch Einsetzen von $m^{\ddagger\ddagger}$ in (29) erhält man die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger\ddagger}$, die für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k nach (23) erforderlich ist.

In einer stark vereinfachten quantenchemischen Betrachtung beschäftigt sich HOYTINK mit der Wechselwirkung zwischen Ausgangs- und Endzuständen im aktivierten Komplex [136]. Die Übergangswahrscheinlichkeit g während der Begegnungsdauer von $\text{ca. } 10^{-10}$ s ist danach immer annähernd 1. Durch die stärkere Wechselwirkung der sich weiter in den Raum erstreckenden antibindenden Orbitale ist jedoch die Bildung des angeregten Zustandes aus dem Radikalkation wahrscheinlicher als aus dem Radikalanion (vgl. Abb. 7a u. b).

Aus Abb. 10 ist ersichtlich, daß beim Anthracen für die stark exotherme Überführung der Radikationen in den Triplett-Zustand ($3M_1^{\ddagger} + M$) eine beträchtliche Energiebarriere $\Delta G^{\ddagger\ddagger}$ überwunden werden muß. HOYTINK untersuchte daher, ob neben den bisher betrachteten "Resonanz-Übergängen" für diesen Prozeß ein effektiver

"Nicht-Resonanz-Übergang" möglich ist, bei dem diese Energiebarriere "durchtunnelt" wird ($\Delta G^{\ddagger} = 0$) [136]. Die Übergangswahrscheinlichkeit g ist in diesem Falle erheblich kleiner als 1 und kann prinzipiell mittels einer von ROBINSON und FROSCH abgeleiteten Beziehung (30) berechnet werden [223,224].

$$P = \frac{2H_{if}^2}{\Delta \cdot n} \sum_{j,k}^N \langle \chi_o(M^{+ \cdot}) | \chi_j(^3M^{\ddagger}) \rangle^2 \langle \chi_o(M^{- \cdot}) | \chi_k(M) \rangle^2 \quad (30)$$

$$g = P \cdot \Delta t \quad (31)$$

P = Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit; Δt = Begegnungsdauer, ca. 10^{-10} s; H_{if} = Wechselwirkungsoperator zwischen Anfangs- und Endzuständen; χ_o, χ_j, χ_k = Schwingungsanteile der Wellenfunktionen der beteiligten Reaktionspartner; j, k = Schwingungsquantenzahlen; Δ = Energieintervall der Endzustände, ca. 10 cm^{-1} .

Die in (30) enthaltene Summe, die als FRANCK-CONDON-Faktor F des Elektronentransfers bezeichnet werden kann, ließ sich nicht genau bestimmen, da die notwendigen Daten nicht zur Verfügung standen. Durch einige Vereinfachungen und unter Nutzung der von SIEBRAND und WILLIAMS [219,220,225] durchgeführten detaillierten Analyse des FRANCK-CONDON-Faktors für den $T_1 \rightarrow S_0$ -Übergang konnte jedoch eine untere Grenze für F und damit für die Wahrscheinlichkeit des "Nicht-Resonanz-Überganges" ermittelt werden. Die entsprechenden minimalen Geschwindigkeitskonstanten wurden aus diesen g -Werten mit Gl.(23) und $\Delta G^{\ddagger} = 0$ erhalten. Sie sind in Tabelle 1 für Naphthalin, Anthracen und Tetracen den Geschwindigkeitskonstanten für den "Resonanz-Übergang" gegenübergestellt.

Tabelle 1 Theoretisch ermittelte relative Geschwindigkeitskonstanten der Bildung des niedrigsten Triplett-Zustandes durch Anionen-Kationen Annihilation [136].

Verbindung	$k / k_d \cdot g$	
	Resonanz-Übergang	Nicht-Resonanz-Übergang
Naphthalin	$2 \cdot 10^{-8}$	$> 2 \cdot 10^{-2}$
Anthracen	10^{-6}	$> 6 \cdot 10^{-2}$
Tetracen	10^{-3}	$> 10^{-1}$

Der Vergleich der Werte zeigt, daß für die Triplettbildung in den einheitlichen ECL-Systemen der "Nicht-Resonanz-Übergang" wesent-

lich schneller abläuft. Für die übrigen angeregten Produkte ($^1M^* + M$ und $^3M_2^* + M$, vgl. Abb. 10) erfolgt nach HOYTINKs Berechnungen hingegen der Resonanzübergang mit größerer Geschwindigkeit.

Der Spin-statistische Faktor g in Gl.(23) wurde bisher nicht berücksichtigt. Da beim Elektronentransfer zwischen den beiden Dublett-Zuständen im aktivierten Komplex der Spin der Elektronen erhalten bleibt, kann nur der Teil der Reaktionen erfolgreich verlaufen, bei dem der Gesamtspin der Reaktanden mit dem der Produkte übereinstimmt. Eine einfache statistische Betrachtung ergibt, daß im Mittel $3/4$ aller Begegnungskomplexe eine Triplett-Konfiguration und $1/4$ eine Singulett-Konfiguration besitzen.

$$g_t = 3/4 ; \quad g_s = 1/4$$

Diese Faktoren werden von mehreren Autoren als obere Grenze für die Ausbeute angeregter Singulett- oder Triplett-Zustände im ECL-Mechanismus angesehen [144,173]. KESZTHELYI zeigte jedoch [91], daß die Anwendung der Spinstatistik in der Form

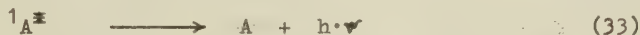


als Basis für Aussagen über ECL-Quantenausbeuten unberechtigt ist. Das Produktverhältnis von Singulett- und Triplett-Zuständen wird durch das Verhältnis der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k , die aus Gl.(23) zugänglich sind, bestimmt. Bei günstigen Werten der Freien Aktivierungsenthalpien ($\Delta G_t^{\ddagger} \gg \Delta G_s^{\ddagger}$) kann im Idealfall trotz des kleineren Spin-statistischen Faktors g_s die Ausbeute angeregter Singulettzustände 100 % betragen.

JUNG und SAUER [144] weisen darauf hin, daß auch die Symmetrie der wechselwirkenden Orbitale im Übergangskomplex für die Richtung und Geschwindigkeit der homogenen Ladungsübertragung von Bedeutung sein kann. Nach dem Prinzip der Symmetrieerhaltung, das von WOODWARD und HOFFMANN auf chemische Reaktionen angewendet wurde [226], sollten für eine gegebene bevorzugte sterische Anordnung der Reaktanden im aktivierten Komplex (z.B. plan-parallele Anordnung der Radikationen ebener polycyclischer Kohlenwasserstoffe) nur solche Reaktionen möglich sein, bei denen die Symmetrie der ineinander übergehenden Orbitale erhalten bleibt. Die Entscheidung, ob der angeregte Zustand bevorzugt aus dem Radikalkation (Abb. 7a) oder aus dem Radikalanion (Abb. 7b) entsteht, könnte z. B. in einheitlichen und gemischten ECL-Systemen von dieser Frage abhängen.

4. Direkte Bildung des ersten angeregten Singulettzustandes

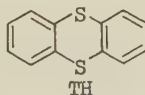
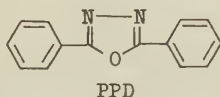
Spektroskopische Untersuchungen zur elektrochemischen Lumineszenz ergaben in sehr vielen Fällen eine gute Übereinstimmung zwischen Fluoreszenz- und ECL-Spektren. Hieraus wurde zunächst die direkte Bildung angeregter Singulettzustände im Ladungsübertragungsprozeß für den generellen ECL-Mechanismus gehalten.



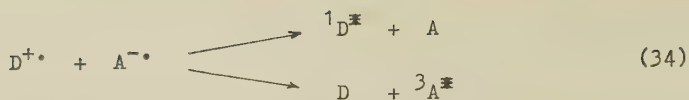
Ein einfacher energetischer Vergleich der Reaktionsenthalpie des Elektronentransfers mit der Singulettenergie mit Hilfe der Beziehung(19) zeigte jedoch bald, daß die primäre Erzeugung von Triplettzuständen sehr häufig der bevorzugte Reaktionsweg ist. Dieses wird durch die Ausführungen im Abschnitt II/5 erhärtet. ECL-Systeme, die die Beziehung (19) erfüllen, also ausreichende Energie für die direkte Besetzung angeregter Singulettzustände liefern, werden in der angelsächsischen Literatur auch als "energy-sufficient systems" bezeichnet.

Experimentelle Prüfung mehrerer einheitlicher ECL-Systeme, bei denen sich das Radikalanion und das Radikalkation von einem Molekül ableiten ($D = A$), ergab mit Hilfe einiger weiterer Kriterien (vgl. Abschnitt II/5), daß die Emission lediglich beim 9,10-Diphenylantracen und beim 1,3,6,8-Tetraphenylpyren ausschließlich nach einem S-Mechanismus entsteht [60,63,80], während z.B. Rubren zum überwiegenden Teil nach einem Triplett-Mechanismus emittiert [63,81,88,109].

Andererseits sind auch gemischte ECL-Systeme bekannt ($D \neq A$), deren Lumineszenz über einen S-Mechanismus erfolgt. Ein Beispiel hierfür ist das System 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol (PPD) / Thianthren (TH), das von KESZTHELYI, TACHIKAWA und BARD beschrieben wurde [64].



$$A; E_{1/2}^{\text{red}} = -2,17 \text{ V}; E_S = 3,58 \text{ eV}; E_T = 2,5 \text{ eV} \quad ; \quad D; E_{1/2}^{\text{ox}} = +1,25 \text{ V}; E_S = 2,84 \text{ eV}; E_T = 2,58 \text{ eV}$$



Das Lumineszenzspektrum weist sowohl die Bande des Thianthrens als auch des Oxadiazols auf, wobei die Thianthren-Emission nach einem S-Mechanismus und die Oxadiazol-Emission nach einem T-Mechanismus (Abschnitt II/5) entsteht. Die Thianthren-Radikalkationen reagieren auch mit 9,10-Diphenylanthracen-Radikalanionen direkt zum angeregten Singulettzustand [21,39,89]. Hier ist jedoch das DPA der emittierende Partner.

Die direkte Bildung des emittierenden Singulettzustandes beim S-Mechanismus sollte relativ hohe ECL-Quantenausbeuten Φ_{ECL} liefern. Einige aus der Literatur entnommenen Werte, die mittels Gl. (15) durch absolute Intensitätsmessungen an der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode [21,62,68,69] oder durch absolute Intensitätsmessungen verknüpft mit einer geeigneten Auswertung von Intensitäts-Zeit- und Strom-Zeit-Kurven bei Rechteckimpulsanregung der ECL (vgl. Abb. 4b) [21,79-83,173,174] erhalten wurden, sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Tabelle enthält neben den wenigen bekannten Φ_{ECL} -Werten für Singulettssysteme auch Angaben über Quantenausbeuten von ECL-Systemen, die nach einem Triplettmechanismus oder über angeregte Molekülkomplexe emittieren.

Für die ECL von 9,10-Diphenylanthracen wurde von MALOY und BARD an der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode in DMF ein Φ_{ECL} -Wert von maximal 0,015 bestimmt [21,62]. BEZMAN und FAULKNER beobachteten bei Rechteckimpulsanregung eine Zunahme der Quantenausbeute mit der Konzentration und fanden im günstigsten Fall einen Wert von 0,0135 [80,83]. Als begrenzender Faktor wurde in beiden Fällen die Instabilität der Radikalkationen in DMF angegeben. Etwa eine Größenordnung niedriger liegt die ECL-Quantenausbeute des N-Methyl-1,3-di-p-anisyl-4,7-diphenyl-isoindots mit 0,003 [106].

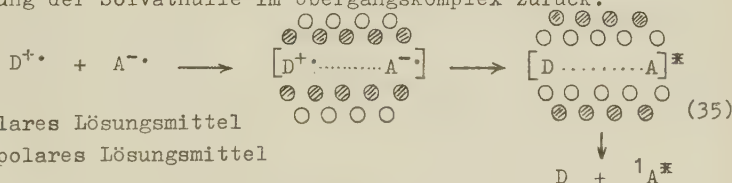
Eine erhebliche Steigerung der Emissionsausbeute wurde für das ECL-System 9,10-Diphenylanthracen/Thianthren in Gemischen von Lösungsmitteln stark unterschiedlicher Polarität von BARD, KESZTHELYI, TACHIKAWA und TOKEL gefunden [21,39]. In Acetonitril/Benzol/Toluol (Konzentrationsverhältnis 50:33:17 Vol.-%) mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitelektrolyt beträgt $\Phi_{\text{ECL}} = 0,20$. Die Autoren führen diesen Lösungsmittelleffekt auf eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie des Elektronentransfers durch eine Um-

Tabelle 2 Literaturangaben über ECL-Quantenausbeuten.

ECL - System ^{a)} A/D	Lösungs- ^{a)} mittel	Mechanismus ^{b)}	ϕ_{ECL} ^{c)}	Litera- tur
9,10-DPA	DMF	S	0,013-0,03	[21,62,80]
9,10-DPA	AN/BZ	S	0,10	[21]
9,10-DPA/TH	AN/BZ/Tol.	S	0,07 -0,20	[21,39]
9,10-DPA/TMPD	DMF	T	0,001	[21,62]
Rubren	DMF	T	0,001-0,007	[62,81,173]
Rubren	BN	$T, \phi_t = 0,1-0,3$	0,005	[81]
Rubren	DMF/BZ	T	0,012	[173]
Rubren/TPTA	THF	S	0,05	[121]
Fluoranthren/10-MP	DMF	$T, \phi_t = 0,007$	0,0005	[78,82]
Fluoranthren/10-PP	DMF	$T, \phi_t = 0,80$	-	[84]
MDADPI	DMF	S	0,003	[106]
Pyren/TMPD	DMF	T, Exm.	0,001	[21,62]
9,10-DMA/TPTA	THF	Expl.	0,07	[21,69,119]
9-MA/TPTA	THF	Expl.	$\approx 0,01$	[119]
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3(\text{ClO}_4)_2$	AN	$T^{\text{d)}$	0,05 - 0,06	[68]

- a) Die Abkürzungen bedeuten: 9,10-DPA = 9,10-Diphenylanthracen; TH = Thianthren; TMPD = N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin; TPA = Tri-p-tolylamin; 10-MP = 10-Methylphenothiazin; 10-PP = 10-Phenyl-phenothiazin; MDADPI = N-Methyl-1,3-di-p-anisyl-4,7-diphenyl-isobenzofuran; 9,10-DMA = 9,10-Dimethylanthracen; 9-MA = 9-Methylanthracen; $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_3(\text{ClO}_4)_2$ = Tri- α -bipyridyl-ruthenium(II)-perchlorat; DMF = Dimethylformamid; AN = Acetonitril; BZ = Benzol; Tol. = Toluol; BN = Benzonitril; THF = Tetrahydrofuran.
- b) S = Singulett-Mechanismus; T = Triplett-Mechanismus; Expl. = Exciplexbildung; Exm. = Excimerenbildung.
- c) Nach Hinweis der Autoren [21,83] wurden die in der Originalarbeit [62] enthaltenen Werte um den Faktor 13 und die in [80-82] um den Faktor 5,4 korrigiert.
- d) Emission aus dem Triplettzustand.

orientierung der Solvathülle im Übergangskomplex zurück.



In anderen Fällen kann ein solcher Einfluß des Lösungsmittels auch durch eine Veränderung des ECL-Mechanismus bedingt sein. Während in verschiedenen Arbeiten für Rubren in DMF oder Benzonitril ein Triplett-Mechanismus mit $\Phi_{\text{ECL}} = 10^{-3}$ bis 10^{-2} festgestellt wurde [62,81,83,173], wird von WELLER und ZACHARIASSE bei der Chemilumineszenz von Rubren-Radikalanionen mit Tri-p-tolylamin-Radikalkationen in Tetrahydrofuran eine Quantenausbeute von 0,05 über einen S-Mechanismus angegeben [121]. Von entscheidendem Einfluß ist die Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f , die mit der Ausbeute an angeregten Singulettzuständen Φ_S multipliziert Φ_{ECL} ergibt.

$$\Phi_{\text{ECL}} = \Phi_S \cdot \Phi_f \quad (36)$$

So wird das Absinken der Fluoreszenz-Quantenausbeute von Rubren ($\Phi_f = 1,0$; $\Phi_{\text{ECL}} = 0,05$) über Coronen ($\Phi_f = 0,23$; $\Phi_{\text{ECL}} = 0,02$) nach Pentacen ($\Phi_f = 0,08$; $\Phi_{\text{ECL}} = 0,0015$) als entscheidende Ursache für die Verminderung von Φ_{ECL} angesehen [121]. KESZTHELYI hält hingegen nach Ergebnissen der ECL-Intensitätsmessungen an gemischten Systemen mit Thianthren Φ_f nicht für die obere Grenze der ECL-Quantenausbeute [89]. Diese Angaben wurden jedoch kürzlich von CHANDROSS und FREED in Zweifel gezogen [227].

5. Der Triplett-Mechanismus

Eine gründlichere Untersuchung der elektrochemischen Lumineszenz in Abhängigkeit vom angelegten Elektrodenpotential zeigte, daß in einigen Fällen eine Emission bereits bei Potentialen auftritt, die erheblich unterhalb der Oxydations- bzw. Reduktionspotentiale der lumineszierenden Verbindung liegen [45,100,105,107] (vgl. Abb. 11).

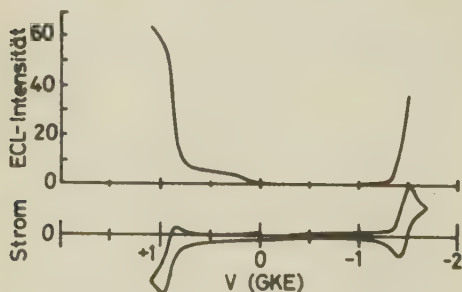
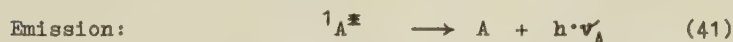
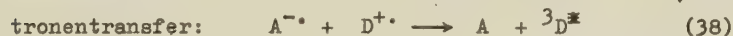
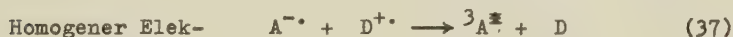
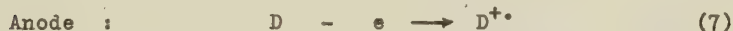
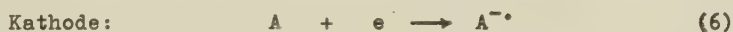


Abb. 11
Zyklisches Voltammogramm
und Intensitäts-Potential-
Kurve der ECL für
Rubren in DMF [107].

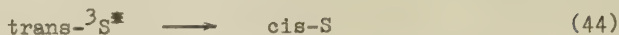
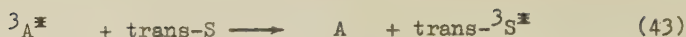
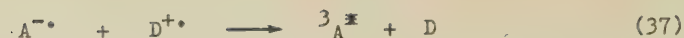
Diese besonders in DMF beobachtete "Präannihilations-ECL", deren Spektrum meistens mit dem der Fluoreszenz übereinstimmte, erfüllt das für Singulett-Systeme geltende Kriterium (19) nicht.

Daher wurde die primäre Bildung von Triplett-Zuständen in einer Elektronentransfer-Reaktion und anschließende Triplett-Triplett-Annihilation als Mechanismus angenommen. Der Übergang vom Triplett- in den Singulett-Zustand durch Triplett-Triplett-Annihilation (39) bzw. (40) war von der verzögerten Fluoreszenz (P-Typ) bereits bekannt [228].

Als Partner für den homogenen Elektronentransfer konnten in Lösung bereits vorhandene oder durch den elektrochemischen Prozeß gebildete Verunreinigungen nachgewiesen werden [45,100]. Definiertere Bedingungen für den Ablauf des Triplett-Mechanismus wurden von CHANG, HERCULES und ROE [109], FREED und FAULKNER [78], WELLER und ZACHARIASSE [116] sowie in zahlreichen späteren Arbeiten durch gezielten Zusatz von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, anderen tert. aromatischen Aminen oder von Chinonen gewählt. Es wird allgemein folgender Mechanismus angenommen:

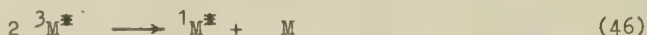
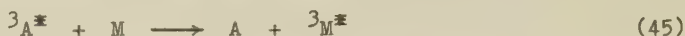


Das intermediäre Auftreten von Triplett-Zuständen wurde am Beispiel des gemischten ECL-Systems Fluoranthren/10-Methyl-phenothiazin durch Zusatz von trans-Stilben, Anthracen oder Pyren als im verwendeten Potentialbereich elektrochemisch inerte Triplett-Quencher nachgewiesen [77]. Trans-Stilben wird hierbei in die cis-Form umgewandelt.



A = Fluoranthen; D = 10-Methyl-phenothiazin; S = Stilben

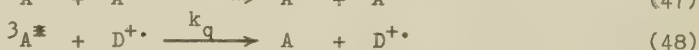
Bei Zusatz von Anthracen oder Pyren wird hingegen eine auf Triplet-Energietransfer beruhende sensibilisierte Emission dieser Kohlenwasserstoffe beobachtet.



M = Anthracen, Pyren

Ein ebenfalls denkbarer Singulett-Energietransfer von A nach M konnte abgesehen von den Ergebnissen beim Lucigenin [110] unter den Untersuchungsbedingungen nicht nachgewiesen werden [149].

Als weiteres Kriterium für den Triplet-Mechanismus wurde von FAULKNER, BARD u. Mitarb. die Zunahme der Emissionsintensität um 10 - 25 % in einem äußeren magnetischen Feld von 2 - 8 kG aufgefunden [60,63,64,67,69,72,86,88]. Durch Untersuchung der einzelnen unter Beteiligung paramagnetischer Spezies (Radikationen, Triplets) ablaufenden Teilreaktionen (37) bis (40) und (47) bzw. (48) wurde gezeigt, daß dieser Effekt auf einer Hemmung der Triplet-Löschung durch Radikationen im Magnetfeld zurückzuführen ist [63,201,202].



$$k_q(\text{Magnetfeld}) < k_q(\text{ohne Magnetfeld})$$

Die als Elektronenübertragungs-Mechanismus (47) oder Energieübertragungs-Mechanismus (48) möglichen Löschreaktionen sollten nach theoretischen Betrachtungen von HOYTINK andererseits nahezu diffusionsbegrenzt ablaufen [136].

Die Triplet-Löschung führt auch zu charakteristischen Unterschieden zwischen S- und T-Mechanismus bei den von FELDBERG theoretisch für Rechteckimpulsanregung berechneten Intensitäts-Zeit-Kurven (siehe Abschnitt II/6), die durch Vergleich mit den experimentellen Kurven bei zahlreichen einheitlichen und gemischten ECL-Systemen zum Nachweis des Mechanismus verwendet wurden [80-82,96,

109,125].

Neben dem thermodynamischen Kriterium (49), dessen Spezialfall mit $A = D = M$ Gl.(20) darstellt, setzt der Triplet-Mechanismus weiterhin voraus, daß die emittierende Komponente (z.B. A) eine kleinere Triplet-Energie besitzt als die nicht emittierende (z. B. D) und daß die Energie des niedrigsten angeregten Singulett-Zustandes von A kleiner als seine zweifache Triplet-Energie ist.

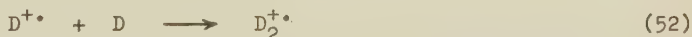
$$-\Delta H = E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A) - T \cdot \Delta S \geq E_T(A) \quad [\text{eV}] \quad (49)$$

$$E_T(A) < E_T(D) \quad (50)$$

$$2 E_T(A) > E_S(A) \quad (51)$$

Diese Kriterien (49) bis (51), die in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht wurden, werden im Abschnitt V ausführlich behandelt.

Die Quantenausbeute Φ_{ECL} ist mit 10^{-5} bis 10^{-2} beim T-Mechanismus im allgemeinen eine bis zwei Größenordnungen niedriger als beim S-Mechanismus (vgl. Tab. 2). Dieses ist auf die größere Empfindlichkeit der Triplets gegen Quencher und auf Ausbeuteverluste bei der Triplet-Triplet-Annihilation zurückzuführen. Die Triplet-Ausbeuten beim Elektronentransfer Φ_t sind hingegen wesentlich höher als die Ausbeuten an angeregten Singulett-Molekülen beim S-Mechanismus. So bestimmten FREED und FAULKNER für das System Fluoranthren/10-Phenyl-phenothiazin durch Triplet-Löschung mit trans-Stilben (Reaktionen (43) und (44)) Φ_t -Werte zwischen 0,79 und 0,82 [84]. Der wesentlich geringere Wert von 0,007 bei Verwendung von N-Methyl-phenothiazin wird von ihnen auf die Bildung dimerer Kationen zurückgeführt, die im Ladungsübertragungsprozeß ineffektiver reagieren und im Falle der Phenylverbindung aus sterischen Gründen nicht gebildet werden [78,84].



Neben der Triplet-Triplet-Annihilation wurde beim Phenanthren [104,106,107], Chrysen [116] und Pyren [159] auch die direkte Emission aus dem Triplet-Zustand als möglicher Mechanismus angesehen, da das hierfür geltende Interkombinationsverbot durch die Anwesenheit der paramagnetischen Radikationen gelockert wird.



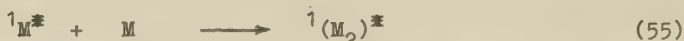
Ein genauer Vergleich der entsprechenden Emissionsbande des

Phenanthrens mit der Phosphoreszenzbande zeigte hingegen keine Übereinstimmung [165]. Offenbar ist die grüne ECL des Phenanthrens auf ein Produkt einer irreversiblen Elektrodenreaktion zurückzuführen.

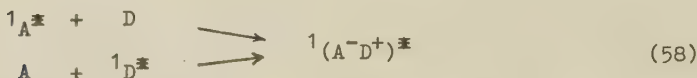
Eine gute Übereinstimmung zwischen Phosphoreszenz und ECL besteht hingegen für einige Rutheniumkomplexe mit Pyridinbasen [65,68] und die Palladium- und Platinkomplexe des $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphins [71]. Hier ist das Übergangsverbot durch den Schweratom-effekt des Zentralatoms gelockert, so daß im Falle der orangen Lumineszenz des Tri- α -bipyridyl-ruthenium(II)-Komplexes eine ECL-Quantenausbeute von 0,05 bis 0,06 bestimmt wurde [68].

6. Emission durch Molekülkomplexe im angeregten Zustand

FÖRSTER und KASPER entdeckten 1955 bei der Untersuchung der Fluoreszenz des Pyrens eine zusätzliche langwellige unstrukturierte Bande, für die kein analoger Übergang im Absorptionsspektrum vorhanden war und die sie auf ein nur im angeregten Zustand existierendes Dimeres $^1(M_2)^*$ (Excimeres) zurückführten [229].



Eine analoge Erscheinung wurde 1963 von LEONHARDT und WELLER für die Fluoreszenz von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit aromatischer Amine in unpolaren Lösungsmitteln gefunden [230]. Die hierbei gebildeten angeregten Molekülkomplexe $^1(A^-D^+)^*$ besitzen eine beträchtliche Polarität und wurden Heteroexcimere oder Exciplexe genannt.



Beide Spezies $^1(M_2)^*$ und $^1(A^-D^+)^*$ zerfallen bei der Emission wieder in die Ausgangskomponenten.

Langwellige Banden in den Spektren derelektrochemischen Lumineszenz von Anthracen, 9,10-Dimethylantracen, Phenanthren, Pyren, Perylen und 3,4-Benzpyren wurden von CHANDROSS u. Mitarb. bereits 1965 Excimeren zugeordnet [93]. Dieses konnte später nicht für

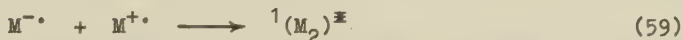
alle diese Verbindungen bestätigt werden. So ist die entsprechende Bande des Anthracens [111] und der größte Teil der langwelligeren Emission des Perylens [112,125] in DMF auf Produkte irreversibler Elektrodenreaktionen zurückzuführen. 9,10-Dichloranthracen [152,153] und 1,2-Benzanthracen [72] stellen hingegen weitere Beispiele für die Excimerenbildung durch Elektronentransfer dar.



Abb. 12

Fluoreszenzspektrum (Kurve a) und ECL-Spektrum (Kurve b) von Pyren ($c = 5 \text{ mM}$) in $0,1 \text{ M N(C}_4\text{H}_9)_4 \text{ ClO}_4/\text{DMF}$ in Anwesenheit von $\text{N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin}$ ($c = 1 \text{ mM}$) nach MALOY und BARD [62].

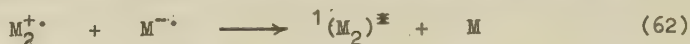
Neben dem bei der optischen Anregung bevorzugten Mechanismus (55) können Excimere bei der ECL auf drei weiteren Wegen entstehen. Für einheitliche Systeme ist nach CHANDROSS [93], GRABNER und BRAUER [125] sowie KIHARA u. Mitarb. [155] die direkte Erzeugung beim Elektronentransfer der Hauptweg.



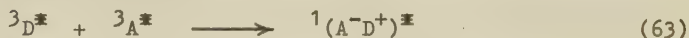
In gemischten Systemen, z.B. von Pyren mit Tetramethyl-p-phenylendiamin (vgl. Abb. 12) kann das Excimere hingegen aus den primär gebildeten Triplettts als Alternative zur Triplett-Triplett-Annihilation erzeugt werden [58,62,72,116,118], ein Mechanismus, der auch aus der Untersuchung der verzögerten Fluoreszenz bekannt ist [213-233].



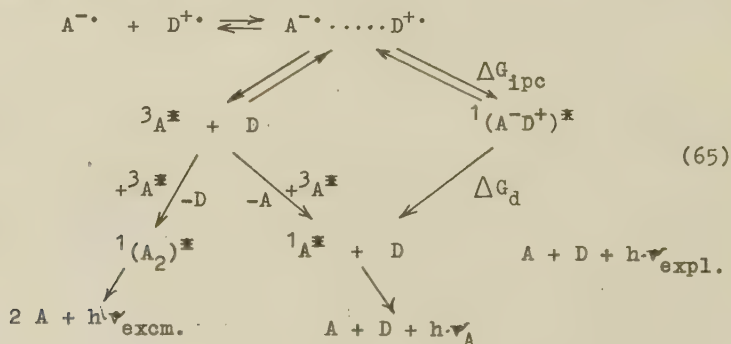
Als Beweis für diesen Reaktionsablauf wurde sowohl die Konzentrationsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Monomeren- zu Excimerenemission [62] als auch die übereinstimmende Magnetfeld-Abhängigkeit der aus der Triplet-Triplett-Annihilation stammenden Lumineszenz und der Excimerenemission [72] angeführt. BADGER und BROCKLEHURST halten weiterhin auch die Excimerenbildung durch Reaktion dimerer Radikationen für möglich [175].



Die Emission von Heteroexcimeren kann im allgemeinen nur in weniger polaren Lösungsmitteln nachgewiesen werden. Daher wurde sie bei der ECL in den am häufigsten verwendeten stark polaren Lösungsmitteln Acetonitril oder Dimethylformamid nicht beobachtet. Statt dessen wurde ihre Bildung bei Elektronentransfer-Reaktionen zunächst von WELLER und ZACHARIASSE bei der Chemilumineszenz der durch Reduktion mit Alkalimetallen erzeugten Radikalanionen mit den Perochloraten der Radikalkationen verschiedener tert. aromatischer Amine in Tetrahydrofuran, Methyl-tetrahydrofuran oder 1,2-Dimethoxyäthan untersucht [117, 119-123]. Während sie in der ersten Arbeit noch eine gemischte Triplet-Triplett-Reaktion (63) als Quelle für die Heteroexcimeren ansahen [117], erwies sich später die direkte Bildung beim Elektronentransfer (64) als der wesentliche Vorgang.



Die Reaktion (64) kann nicht getrennt von den anderen bereits besprochenen ECL-Mechanismen betrachtet werden, wie aus dem Reaktionsschema (65) hervorgeht.



Die mit den einzelnen Vorgängen verbundenen energetischen Veränderungen sind anhand eines Termschemas in Abb. 13 dargestellt.

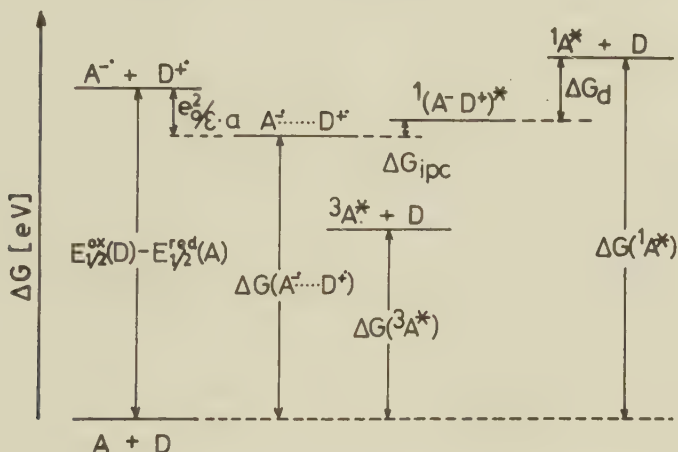


Abb. 13 Termschema zur Bildung von Heteroexcimeren durch Elektronentransfer in THF.

Die Radikalanionen bilden zunächst ein solvatisiertes Ionenpaar $A^{\bullet-} \cdots D^{\bullet+}$, dessen Energie um den Betrag der Coulombschen Anziehung $e_o^2 / \epsilon \cdot a$ unterhalb der der Radikalanionen liegt (bei $a = 6-7 \text{ \AA}$ und $\epsilon \approx 7$ entspricht dem in THF etwa $0,35 \text{ eV}$ [121]), und das als Übergangszustand sowohl für die Reaktion zum Triplett-Zustand als auch zum Heteroexcimeren betrachtet werden kann. Der Übergang in das Heteroexcimere $^1(A^{\bullet-}D^{\bullet+})^*$ ist mit der Änderung der Freien Reaktionsenthalpie ΔG_{ipc} verknüpft, deren Größe für das Verhältnis von Triplett- zu Komplexausbeute entscheidend ist. Wegen der größeren Polarität des solvatisierten Ionenpaares steigt ΔG_{ipc} mit der Polarität des Lösungsmittels an, so daß in Acetonitril oder DMF der Triplett-Mechanismus begünstigt ist. In Lösungsmitteln mittlerer und geringer Polarität werden hingegen bevorzugt Heteroexcimere gebildet.

Andererseits hängt ΔG_{ipc} auch von den spezifischen Eigenschaften von A und D ab, wie Untersuchungen zur Chemilumineszenz der Radikalanionen von 11 aromatischen Kohlenwasserstoffen mit den Radikalkationen von Tetramethyl-p-phenyldiamin bzw. Tri-p-tolylamin

ergaben [122].

Die Summe von $e_0^2/\epsilon \cdot a$ und ΔG_{ipc} ist für echte Heteroexcimere weitgehend konstant. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Halbstufenpotentialen von A und D und dem Emissionsmaximum [234]:

$$h \cdot \nu_{\text{expl}}^{\text{max}} = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}) - 0,15 \pm 0,10 \text{ eV} \quad (66)$$

Abweichungen von dieser Beziehung treten auf, wenn die Bindungsverhältnisse nicht einer reinen CT-Wechselwirkung entsprechen (gemischte Excimere, lokal angeregte Zustände) [234].

Liegt die nach Gl.(66) berechenbare Energie des Heteroexcimeren nur wenig unter der des angeregten Monomeren A (oder D), so ist unter Aufnahme thermischer Energie (ΔG_d) ein Übergang in $^1A^*$ (oder $^1D^*$) möglich. Hieraus resultiert neben dem Singulett- und dem Triplett-Mechanismus ein weiterer z.T. sehr effektiver Weg zur Erzeugung des emittierenden Singulett-Zustandes, wie das von WELLER und ZACHARIASSE untersuchte System 9,10-Dimethylantracen/Tri-p-tolylamin in Tetrahydrofuran ($\Phi_{\text{ECL}} = 0,075$) beweist (vgl. Tab. 2), bei dem diese thermische Aktivierung bei Normaltemperatur fast vollständig abläuft [119,120].

Dieser Chemilumineszenzmechanismus wurde von KESZTHELYI und BARD auch für die elektrochemische Anregung in Tetrahydrofuran bestätigt [69,70,72]. Der hierbei jedoch notwendige Leitelektrolyt senkt infolge von Ionenpaarbildung und Erhöhung der Lösungsmittelpolarität die Quantenausbeute erheblich. Mit sinkendem Leitelektrolytgehalt steigt Φ_{ECL} für das System 9,10-Dimethylantracen/Tri-p-tolylamin auch hier auf 0,07 an. Gleichzeitig sinkt die Magnetfeldabhängigkeit der Monomerenemission, was als Beweis für den bevorzugten Singulettweg durch thermische Dissoziation des Heteroexcimeren und die abnehmende Beteiligung des Triplett-Weges an der Lumineszenz gedeutet wird.

Für das ECL-System Benzochinon/Tri-p-tolylamin [76] ist die Energie des Elektronentransfers erheblich niedriger als die Singulett- und Triplett-Energien beider Komponenten. Die beobachtete Lumineszenz wurde daher ausschließlich einem Heteroexcimeren zugeordnet. Bei Zusatz eines Europium-Chelates mit Dibenzoylmethan als Liganden L emittiert als Folge einer intermolekularen Energieübertragung (67), die möglicherweise über den Triplett-Exciplex $^3(A^-D^+)^*$ verläuft, die Europiumverbindung.



Dieses scheint das erste Beispiel einer nach einem Exciplex-Mechanismus verlaufenden, sensibilisierten ECL zu sein.

7. Komplikationen durch parallele chemische Umwandlung der lumineszierenden Verbindung

Im Abschnitt II/1 wurde gezeigt, daß die Stabilität der Radikationen eine Voraussetzung für den kontinuierlichen Betrieb einer ECL-Zelle ist. Mit dem ECL-Prozeß konkurrierende irreversible chemische Reaktionen führen je nach ihrer Geschwindigkeit zu einem mehr oder weniger schnellen Abklingen der Lumineszenz. Ein typischer Intensitäts-Zeit-Verlauf bei Rechteckimpulsanregung wurde in Abb. 6 (Abschnitt II/2) für die häufig in DMF beobachtete Instabilität der Radikalkationen dargestellt.

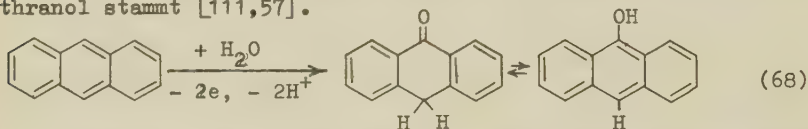
Wie dort ersichtlich ist, bewirken die kurzlebigen Kationen in der Phase ihrer Erzeugung (positiver Potentialbereich) einen intensiveren Emissionspeak als in der negativen Phase. Gleichzeitig sinkt die Gesamtintensität von Zyklus zu Zyklus ab. CRUSER und BARD bestimmten durch Auswertung dieser Intensitäts-Zeitabhängigkeit mit Hilfe der Digitalsimulation die Geschwindigkeitskonstanten für die irreversiblen Umsetzungen der Radikalkationen von 9,10-Diphenylanthracen ($k_1 = 225 \text{ s}^{-1}$), Rubren ($k_1 = 0,56 \text{ s}^{-1}$) und Tetraphenylpyren ($k_1 = 19 \text{ s}^{-1}$) in DMF [59]. Die Reaktionspartner und der Mechanismus der zugrundeliegenden Reaktion pseudo-1. Ordnung sind jedoch nicht bekannt.

k_1 hängt sehr stark von der Qualität des Lösungsmittels ab. So wurde bei Versuchen an der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode ebenfalls in DMF, das aber auf andere Weise gereinigt wurde, für die Kationen des 9,10-Diphenylanthracens eine wesentlich höhere Lebensdauer gefunden ($k_1 = 4,1 \text{ s}^{-1}$ [61]). Bedingt durch die Instabilität der Radikalkationen beobachtet man bei der Untersuchung der ECL mit Hilfe dieser Methode (Abschnitt II/2) eine geringere Intensität, wenn die Kationen an der Scheibe und die Anionen am Ring erzeugt werden, als umgekehrt [61].

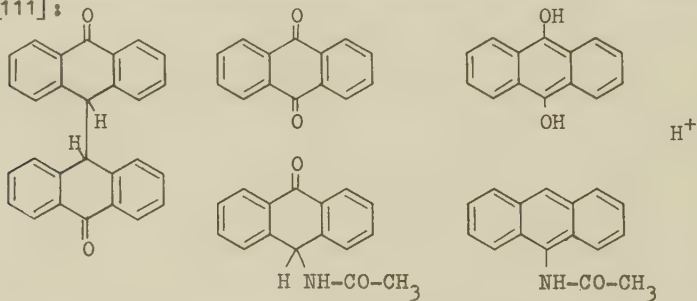
Außer der Intensitätsabnahme durch Verbrauch der lumineszierenden Komponente wurde häufig auch eine Veränderung des Lumineszenzspektrums gegenüber der Fluoreszenz durch Bildung eines neuen, ebenfalls lumineszenzfähigen Produktes beobachtet [42,57,85-87, 104,107,110-112,132,134,155]. Das Spektrum weist in solchen Fällen

oft zusätzliche, langwellige, unstrukturierte Banden auf. Eine Abgrenzung von der sich in gleicher Weise äußernden Excimeren- oder Exciplexbildung ist dadurch möglich, daß im Falle chemischer Umwandlung die neue Bande nach längerer ECL-Anregung auch im Fluoreszenzspektrum nachweisbar ist.

Die Produkte solcher irreversiblen Umwandlungen wurden nur in wenigen Fällen identifiziert. Für Anthracen konnte gezeigt werden, daß die in Acetonitril gefundene ECL-Bande bei 457 nm von dem über das Radikalkation durch Reaktion mit Wasser gebildeten 9-Anthranol stammt [111,57].



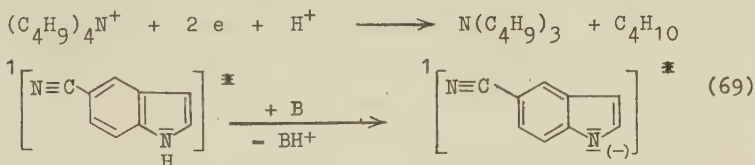
Die Anwesenheit von Wasser (ca. 10^{-3} mol/l) kann auch bei guter Trocknung nicht völlig ausgeschlossen werden. Die Produktanalyse der ECL-Lösung ergab außerdem, daß bei der für die Anregung benutzten Wechselstromelektrolyse folgende weitere Produkte entstehen [111]:



Diese große Produktpalette zeigt deutlich die Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten und die hohe Reaktivität der Radikationen auch in "aprotischem" Medium. Beim 9,10-Dimethylantracen führt eine oxydative oder reduktive elektrochemische Umwandlung hingegen wegen der bereits besetzten reaktiven Positionen 9 und 10 immer zu gesättigten Mittelring-Produkten und damit zur Aufhebung des lumineszierenden π -Elektronensystems, so daß die langwellige Bande eindeutig Excimeren zuzuordnen ist [111].

Auch Basizitätsänderungen infolge elektrochemischer Umsetzungen des Grundelektrolyten können spektroskopische Verschiebungen zur

Folge haben. So wies SANTHANAM im Falle der Elektrochemilumineszenz bei der kathodischen Reduktion von 5-Cyanoindol nach, daß die langwellige Lumineszenz von dem im angeregten Zustand gebildeten Anion dieser Verbindung stammt [87]. Deprotonierendes Agens ist hierbei das aus dem Leitelektrolyten (Tetrabutylammonium-Salz) reduktiv gebildete Tri-n-butylamin.



Ungeklärt sind hingegen bisher die Ursachen für die langwelligen ECL-Banden des Perylens [112], einiger Dibenzopyrene [134], des Carbazols [85,86], des Phenanthrens [104,107] sowie mehrerer weiterer aromatischer Kohlenwasserstoffe [42].

Obwohl solche irreversiblen Prozesse für die Lumineszenz an sich unerwünscht sind, ermöglichen die damit verbundenen spektroskopischen Erscheinungen häufig Aussagen über Mechanismen organisch - elektrochemischer Reaktionen.

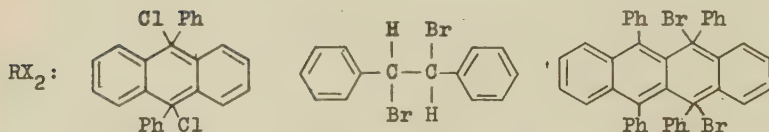
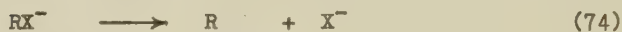
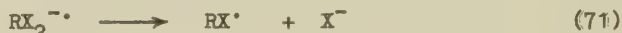
8. Weitere ECL-Mechanismen

Neben den bisher besprochenen Mechanismen, die auf der Erzeugung angeregter Zustände unter Beteiligung von Radikationen in flüssigem Medium beruhen und durch die elektrochemische Anregung im Idealfall kontinuierlich geführt werden können, ist eine Reihe weiterer unter Lumineszenz ablaufender Elektrodenreaktionen bekannt, die hier nur kurz erwähnt werden sollen.

In einer Reihe von Arbeiten wurden bei Elektrolysen Lumineszenzerscheinungen beobachtet, die auf die anodische Erzeugung von Sauerstoff und anschließende Oxydationsvorgänge unter Beteiligung von O_2 zurückzuführen sind [171,172,235,236]. Lichtemission wurde z.B. bei der Elektrolyse von 5-Amino-2,3-dihydro-phthalazindion-(1,4) (Luminol) [237-242], von Fluorescein-Lösungen [235] und von GRIGNARD-Lösungen [243,244] sowie bei der Kolbe-Elektrolyse [245] festgestellt. Die mit Luminol an Platinelektroden erzeugte Lumineszenz eignet sich sehr gut zum Studium von Strömungsprofilen an oberflächen [246]. Zu diesem Reaktionstyp gehört weiterhin die von LEGG und HERCULES beschriebene Lumineszenz des Lucigenins bei

der Reaktion mit Superoxid-Anionen O_2^- [110]. Eine zusammenfassende Übersicht über solche Prozesse lieferte HERCULES [114].

Eine sehr intensive Emission wurde von SIEGEL und MARK bei der elektrochemischen Reduktion von 9,10-Diphenyl-9,10-dichlor-9,10-dihydroanthracen oder 1,2-Diphenyl-1,2-dibromäthan in Anwesenheit von polyzyklischen Aromaten in DMF beobachtet [128,129]. KESZTHELYI und BARD berichteten kürzlich über ein ähnliches Verhalten von 5,12-Dibrom-5,12-dihydro-5,6,11,12-tetraphenyl-naphthacen in Methylenchlorid [74].



M = Pyren, Coronen, 1,2-Benzanthracen, Anthracen, 9,10-Diphenylanthracen, Perylen, Tetracen, Rubren.

Als entscheidender Akzeptor bei dem direkt zum angeregten Singulett-Zustand führenden Elektronentransfer wird hier das durch reduktive Dehalogenierung gebildete Radikal $RX^\cdot$ angegeben (Reaktion (72)). Daneben ist jedoch auch die aus dem Singulett-Mechanismus bekannte Reaktion (75) möglich.

Nach einem generell anderen Mechanismus entsteht die Kathodolumineszenz von dreiwertigen Ionen der Lanthanide in Phosphoroxidchlorid [247-249]. Bei den hier verwendeten relativ hohen Spannungen von z.T. über 100 V werden von der Kathode Elektronen in die Lösung injiziert, die in ähnlicher Weise wie bei der kathodischen Glimmschicht von Gasentladungsröhren in unelastischen Stößen eine

Anregung der Metallionen bewirken.

Eine Übertragung der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Radikalanionen-Radikalkationen-Rekombinationslumineszenz auf den festen Zustand stellt die besonders an Anthracen-Einkristallen untersuchte Elektrolumineszenzdiode auf organischer Basis dar [z.B. 250-257]. Mit geeigneten Elektroden werden hier auf der einen Seite einer etwa $100\ \mu$ dicken Kristall-Lamelle Elektronen injiziert, während auf der anderen Seite durch Abgabe von Elektronen "Löcher" (positive Ladungsträger) entstehen. Beide so erzeugten Ladungsträger wandern im elektrischen Feld und bilden bei Rekombination im Innern des Kristalls angeregte Zustände. Praktische Lösungen dieses Effektes werden beschrieben [254,255]. Zusätze von 10^{-6} mol-% Tetracen führen hier durch Singulett-Energietransfer quantitativ zur Tetracen-Emission [256].

III ELEKTROCHEMISCHES VERHALTEN VON N-ARYL- Δ^2 -PYRAZOLINEN

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß die Emission bei der elektrochemischen Lumineszenz vom ersten angeregten Singulettzustand, von Molekülkomplexen im angeregten Zustand oder in seltenen Fällen auch vom Triplettzustand der gelösten Verbindung ausgeht. Diese Moleküzzustände sind in gleicher Weise die emittierenden Teilchen bei den verschiedenen Arten der Photolumineszenz in Lösung [228]. Ein hohes Fluoreszenzvermögen ist somit eine wesentliche Voraussetzung für die Eignung organischer Verbindungen zur elektrochemischen Lumineszenz. Aus diesem Grunde wurden ECL-Vorversuche an einer Reihe von organischen Substanzen, deren Fluoreszenz aus der Literatur gut bekannt war, vorgenommen.

1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 ergab hierbei eine relativ intensive Lumineszenz. Im Gegensatz zur blauen Fluoreszenz, die schon bei der erstmaligen Darstellung dieser Verbindung [258] von KNORR und LAUBMANN beschrieben und seither durch mehrfache spektroskopische Untersuchungen bestätigt wurde [259-262], besaß die ECL in Dimethylformamid jedoch eine grüne Farbe (vgl. Abb. 14).

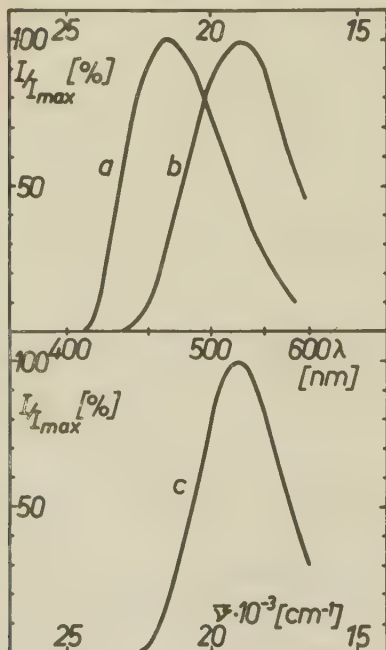
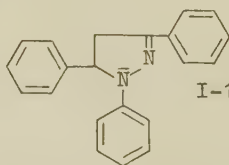
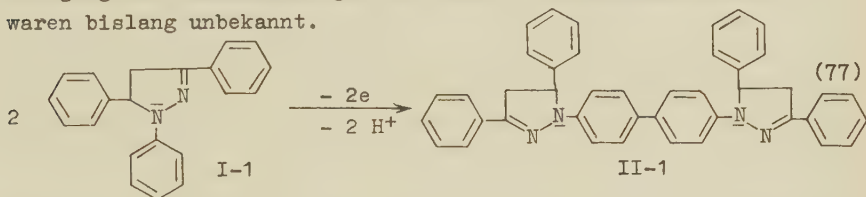


Abb. 14

Fluoreszenzspektren von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 (Kurve a, $c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Anregungswellenlänge 358 nm) und 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-1 (Kurve b, $c = 1,11 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Anregungswellenlänge 390 nm) in Dimethylformamid sowie ECL-Spektrum von I-1 (Kurve c, $c = 5,45 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Anregung 3,6 V 50 Hz-Rechteckspannung) in 0,2 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid.



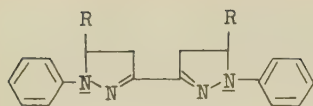
Durch Produktanalyse einer über längeren Zeitraum zur ECL angeregten Lösung von I-1 fanden wir [145], daß diese langwellige Emission vom 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(1)]-biphenyl II-1 stammt, das durch anodische Dimerisierung aus I-1 bei der Anregung der Lumineszenz gebildet wird. Verbindungen vom Typ II waren bislang unbekannt.



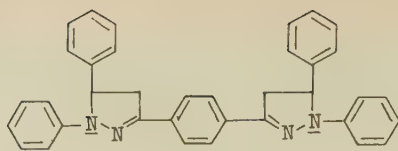
Über die Elektrochemie von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen wurde im Gegensatz zu den intensiv untersuchten spektroskopischen Eigenschaften bis dahin nur sehr wenig berichtet. Die polarographische Reduktion einiger Pyrazolin-Derivate in wäßrigem Methanol [263], in Dimethylformamid-Benzol-Methanol-Lösungsmittelgemischen [264-266] oder in reinem Dimethylformamid [267,268] verläuft mit $E_{1/2}$ -Werten zwischen -1,80 V und -2,29 V bei sehr negativem Potential. Produkte und Mechanismus der Reduktion wurden abgesehen von der kathodischen Dehalogenierung Brom- oder Chlor-substituierter Derivate [268] nicht beschrieben. Angaben über die anodische Oxydation fehlten in der Literatur zu diesem Zeitpunkt völlig.

Die helle, allerdings schon nach relativ kurzer Zeit abklingende ECL von I-1 und II-1 schien daher eine gründliche Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen in Abhängigkeit von strukturellen Faktoren und Reaktionsbedingungen zu rechtfertigen. Durch geeignete Substitution sollte bei Kenntnis der irreversiblen Prozesse die Lebensdauer der Radikationen dieser Verbindungsklasse erhöht werden und damit eine Verbesserung der Lumineszenzeigenschaften erreichbar sein.

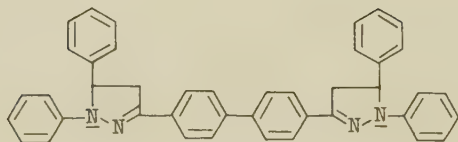
In die Untersuchungen wurden neben Verbindungen der Struktur I und II auch Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-Derivate III, 1,4-Bis-[1,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-benzole IV und 4,4'-Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-biphenyl V einbezogen.



III



IV

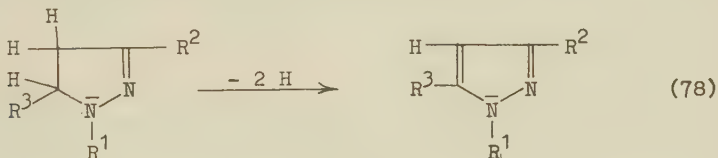


V

Besondere Aufmerksamkeit wird in den folgenden Abschnitten der elektrochemischen Oxydation dieser Verbindungen gewidmet, da deren z.T. sehr stabile Radikalkationen sehr gute Voraussetzungen für den Einsatz in gemischten ECL-Systemen besitzen. Darüber hinaus zeigte sich, daß die von diesen Radikalkationen ausgehenden Dimerisierungs-, Dehydrierungs- und Umlagerungsreaktionen einen besonders einfachen Weg zur Synthese neuer und anderweitig schwer zugänglicher Pyrazoline und Pyrazole darstellen. Angesichts der praktischen Bedeutung der Δ^2 -Pyrazoline als optische Aufheller in der Textilindustrie [z.B. 269,270], zur Verschiebung der Emissionswellenlänge von flüssigen und Plaste-Szintillatoren [z.B. 271-274] oder in der Elektrophotographie [275] sowie der Verwendung einer Reihe von Pyrazolabkömmlingen als wirksame Arzneimittel sind die hier aufgefundenen, mit sehr guten Ausbeuten ablaufenden elektroorganischen Umwandlungen durchaus von präparativem Wert. Im Verlaufe der Untersuchungen ergab sich weiterhin, daß die in verschiedener Weise substituierten N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline I vorteilhaft zum Studium von Zusammenhängen zwischen der Struktur und der Reaktivität organischer Radikalkationen geeignet sind. Die Beiträge solcher Untersuchungen zur Aufklärung der Reaktionsmechanismen von Radikationenreaktionen können auf andere Verbindungsklassen übertragen werden.

1. Anodische Oxydation von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen und 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen in Acetonitril [145,276]

Die Oxydation von Δ^2 -Pyrazolinen I mit Schwefel [277], Brom [278-280], N-Bromsuccinimid [281], Quecksilber(II)-acetat [278], Quecksilberoxid [278], aktivem Mangandioxid [282], Bleidioxid [278], Blei(IV)-acetat [279,283,284], Kaliumpermanganat [280,285,286], Chromtrioxid [278], Chloranil [285] oder Silbernitrat [287,288] sowie die Photooxydation mit Luftsauerstoff in Benzol [289] führt zu den entsprechenden Pyrazolen.



Schon die ersten Vorversuche am 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin in Dimethylformamid zeigten, daß die anodische Umsetzung in aprotischem Medium einen anderen Verlauf nimmt. Da Radikalkationen durch Acetonitril sehr gut stabilisiert werden, wurde dieses in der organischen Elektrochemie sehr beliebte Lösungsmittel [51] für die weiteren Untersuchungen gewählt. Für eine umfassende Aufklärung der Struktureinflüsse auf das anodische Verhalten wurden an insgesamt 51 monomeren N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen I-1 bis I-51 elektrochemische Messungen vorgenommen. Diese Verbindungen, die zum größten Teil bereits in der Literatur beschrieben waren [260, 290-296], wurden durch Umsetzung der entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Arylhydrazinen in Eisessig dargestellt.

Auf die Grundlagen der elektrochemischen Methoden, die in zahlreichen Monographien und Fortschrittsberichten sehr gut dargelegt sind, sowie auf Einzelheiten der verwendeten Versuchsanordnungen und Meßgeräte wird in diesem und den folgenden Kapiteln nur dann eingegangen, wenn es für das Verständnis der Ergebnisse unbedingt erforderlich ist. Eine ausführliche Beschreibung der Versuche ist in den Publikationen [145,276,296-302] gegeben worden, die zu den einzelnen Abschnitten veröffentlicht wurden.

a) Anodisches Verhalten von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen

Das anodische Verhalten der Δ^2 -Pyrazoline I-1 bis I-51 wurde in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril-Leitsalzlösung mit Hilfe der Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode, der Elektrolyse bei kontrolliertem Potential verbunden mit coulometrischen Messungen, der zyklischen Voltammetrie und der Oszillographie untersucht. Die Ergebnisse sind für eine charakteristische Auswahl der Verbindungen in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Eigenschaften der übrigen Substanzen werden in den folgenden Abschnitten behandelt. Eine vollständige Wiedergabe der anodischen Halbstufenpotentiale aller untersuchten Pyrazoline befindet sich im Abschnitt III/9.

Für alle Verbindungen wurde eine gut ausgebildete Oxydationsstufe zwischen +0,46 V (I-2) und +1,19 V (I-40) (GKE) gefunden. Darüber hinaus tritt bei den meisten Substanzen eine zweite Stufe zwischen +1,30 V und +1,75 V auf, die jedoch mit schneller irreversibler Elektrodenbedeckung verbunden ist und daher nicht näher untersucht werden konnte. Während die Neigungen der logarithmischen Analysen $dE/d \lg(i/i_g - 1)$ mit Werten zwischen 58 und 70 mV bei allen Pyrazolinderivaten auf einem Einelektronenprozeß hinweisen, wird bezüglich der Abhängigkeit des Grenzstromes i_g von der Kreisfrequenz w der rotierenden Elektrode ein unterschiedliches Verhalten gefunden, wie anhand der Abb. 15 für die drei isomeren Methoxyderivate I-3, I-7 und I-23 des 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolins deutlich wird.

Aus der Darstellung von $i_g \cdot w^{-1/2}$ als Funktion von $w^{1/2}$ geht hervor, daß von diesen drei Verbindungen nur 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 entsprechend der LEVIČ-Beziehung diffusionsbegrenzt oxydiert wird. Für I-3 und I-7 wird hingegen eine beträchtliche Erhöhung des Grenzstromes beobachtet, die sich besonders bei niedrigen Kreisfrequenzen bemerkbar macht. Analog ist auch bei den übrigen Pyrazolinderivaten die LEVIČ-Gleichung nur dann erfüllt, wenn die para-Stellung der N-Arylgruppe durch einen Substituenten blockiert ist (Verbindung I-23 bis I-40), während in allen anderen Fällen mit Ausnahme von 1,5-Diphenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-2 eine kinetisch begrenzte Stromerhöhung gemessen wird.

Die gleiche Einteilung der Verbindungen in zwei Gruppen tritt auch bei der zyklischen Voltammetrie auf. So zeigen die zykli-

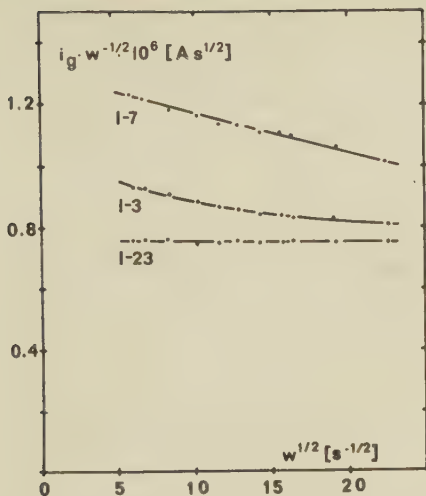


Abb. 15

Abhängigkeit des Grenzstromes i_g von der Quadratwurzel aus der Kreisfrequenz $w^{1/2}$ der rotierenden Scheibenelektrode in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei 25°C für 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23, 1,5-Diphenyl-3-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin I-3 und 1,3-Diphenyl-5-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin I-7; Konzentration jeweils $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

schen Voltammogramme der in para-Stellung der N-Phenylgruppe substituierten Verbindungen die für einen einelektronischen reversiblen Vorgang typische Gestalt, wie für I-23 in Abb. 16 deutlich wird, und die in der Tabelle 3 mit "B" gekennzeichnet ist.

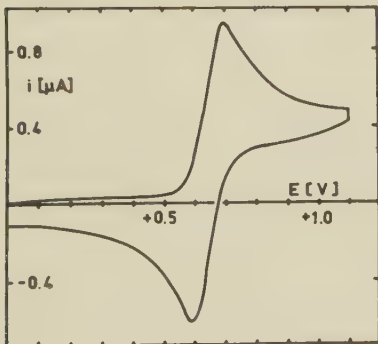


Abb. 16

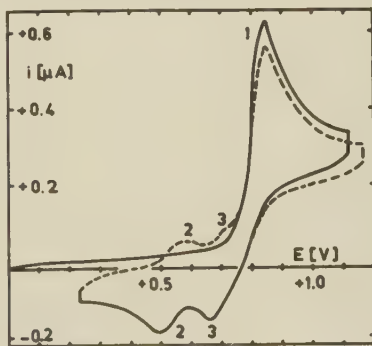


Abb. 17

- Abb. 16 Zyklisches Voltammogramm Typ B (vgl. Tab. 3). 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 ($c = 4,85 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril. $dE/dt = 100$ mV/s.
- Abb. 17 Zyklisches Voltammogramm Typ A (vgl. Tab. 3). 1,5-Diphenyl-3-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin I-3 ($c = 1,35 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril. $dE/dt = 100$ mV/s, — = 1. Zyklus, ---- = 2. Zyklus.

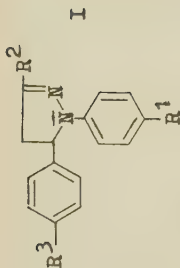


Tabelle 3 Halbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analyse der voltammetrischen Oxydation an der rotierenden Pt-Scheibenelektrode sowie Ergebnisse der coulometrischen Messungen und der zyklischen Voltammetrie von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen in Acetonitril.

Ver- bin- dung	R ¹	R ²	R ³	Voltammetrie a. d. rot. Scheibe		Coulometrie [Paraday/ mol] a)	Zyklische Voltamme- trieb)
				E _{1/2} [V] (GKE)/dE/dlg(1/ig-1) [mV]	1. Stufe	2. Stufe	
I-1	H	C ₆ H ₅	H	+0,82/61	+1,68	1,94	A
I-2	H	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	H	+0,46/60	+0,85	1,00	B ^{c)}
I-3	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	+0,73/62	+1,39	1,86	A
I-4	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ O	+0,71/62	+1,39	1,91	A
I-5	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	+0,80/65	+1,65	1,99	A
I-6	H	(CH ₃) ₂ N	(CH ₃) ₂ N	+0,78/72	+0,94	2,70 ^{d)}	A ^{e)}
I-7	H	C ₆ H ₅	CH ₃ O	+0,81/60	+1,70	1,94	A
I-8	H	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	+0,81/60	+1,55	1,86	A
I-9	H	p-Cl-C ₆ H ₄	H	+0,86/67	+1,63	1,92	A
I-10	H	p-Br-C ₆ H ₄	H	+0,85/62	+1,70	1,93	A
I-11	H	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	+0,94/65	-	2,01	A
I-12	H	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	+0,78/62	+1,38	1,97	A
I-13	H	(CH ₃) ₃ C	H	+0,82/92	-	2,00	A

Fortsetzung Tabelle 3

Ver- bin- dung	R ¹	R ²	R ³	Voltammetrie a. d. rot. Scheibe $E_{1/2}[V] \text{ (GKE) } / dE/dlg(i/i_{ig-i}) \text{ [mV]}$		Coulometrie [Faraday/ mol] a)	Zyklische Voltamme- trie b)
				1. Stufe	2. Stufe		
I-23	CH ₃ O	C ₆ H ₅	H	+0,61/60	+1,37	1,02	B
I-25	CH ₃ O	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	+0,59/58	+1,37	0,99	B
I-26	CH ₃ O	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	+0,58/62	+1,31	0,98	B
I-27	CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	+0,66/60	+1,39	0,95	B
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	H	+0,75/58	+1,64	1,04	B
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0,78/65	+1,56	1,07	B
I-37	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	+0,78/65	+1,52	1,03	B
I-38	Cl	C ₆ H ₅	H	+0,88/58	-	0,95	B
I-40	NO ₂	C ₆ H ₅	H	+1,19/73	-	1,64	B

a) Für die vollständige anodische Umsetzung im Grenzstrombereich der 1. Stufe benötigte Elektri-
zitätsmenge.

b) Der Verlauf des zyklischen Voltammogramms ist bei "A" analog Abb. 17 und bei "B" analog Abb. 16.

c) Vgl. Abb. 21.

d) Elektrolyse wurde im Grenzstrombereich der 2. Stufe vorgenommen.

e) Vgl. Abb. 20.

Ist die N-Phenylgruppe unsubstituiert, so wurde mit Ausnahme der Substanzen I-2 und I-6 in allen Fällen ein zyklisches Voltammogramm von der in Abb. 17 für das 1,5-Diphenyl-3-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin I-3 gezeigten Form gefunden, die in Tabelle 3 mit "A" bezeichnet wird. Die Oxydation dieser Pyrazolinderivate verläuft beim anodischen Strommaximum 1 bei der verwendeten Potentialvor-schubgeschwindigkeit von 100 mV/s irreversibel, wie aus dem Fehlen eines entsprechenden kathodischen Peaks hervorgeht. Statt dessen treten zwei andere kathodische Maxima 2 und 3 auf, die im zweiten Zyklus auch im anodischen Kurvenast beobachtet werden und von reversiblen Elektrodenprozessen des Oxydationsproduktes her-rühren.

Diese Ergebnisse werden durch die Aufnahme der oszillopolarographi-schen Kurven $dE/dt = f(E)$ an der rotierenden Scheibenelektrode bestätigt. Bei der höheren Frequenz dieser Methode von 50 Zyklen/sec. werden jedoch auch die Verbindungen, die sich bei der zykli-schen Voltammetrie analog Abb. 17 verhalten, im Primärschritt re-versibel oxydiert (vgl. Abb. 18).

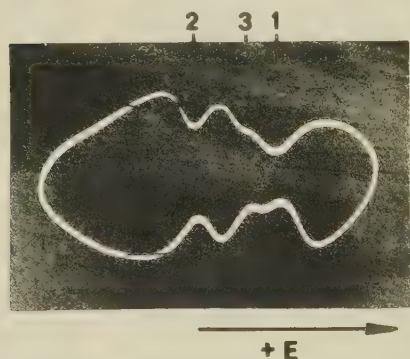


Abb. 18

Oszillopolarogramm $dE/dt = f(E)$ von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 ($c = 2,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) in 0,2 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$ an der rotierenden Schei-benelektrode ($w = 122 \text{ s}^{-1}$).

Die Elektrolyse bei kontrolliertem Potential im Grenzstrombereich der ersten anodischen Stufe zeigt ebenfalls, daß der Ablauf der Oxydation in entscheidendem Maße durch Substitution der para-Stellung der N-Arylgruppe beeinflußt wird. Ist diese Position un-besetzt, so werden für die vollständige anodische Umsetzung Elek-trizitätsmengen von 1,86 bis 2,01 Faraday/mol benötigt, wobei in-tensiv blau bis blaugrün gefärbte Lösungen entstehen, deren Ab-

sorptionsspektrum in Abb. 19, Kurve c für I-1 dargestellt ist.

Eine solche tiefblaue Farbe wird auch bei der KNORR'schen Pyrazolinprobe beobachtet [258,290,303,304], bei der 1-Aryl- Δ^2 -pyrazoline in konzentrierter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln wie Natriumnitrit, Eisen(III)-chlorid oder Cer(IV)-sulfat umgesetzt werden. Der Mechanismus dieser Reaktion war bisher ungeklärt. Eine Bestätigung, daß die Vorgänge bei der Oxydation der Pyrazolinderivate durch chemische Oxydationsmittel in konz. Schwefelsäure mit denen der anodischen Oxydation identisch sind, wurde mit Hilfe der Absorptionsspektren erbracht (vgl. Abb. 19, Kurve d und Abschnitt III/8).

Das Voltammogramm dieser tief gefärbten Lösungen in Acetonitril enthält zwei reversible kathodische Stufen bei +0,52 bis +0,68 V und +0,73 bis +0,86 V (vgl. Tab. 4), die offensichtlich den kathodischen Peaks 2 und 3 in Abb. 17 bzw. den Einschnitten 2 und 3 in den Oszillogrammen entsprechen. Reduktion des blauen Produktes bei +0,4 V führte unter Aufnahme von etwa 1 Faraday/mol Ausgangsverbindung zu einer gelben, meistens grün fluoreszierenden Substanz (Absorptionsspektren Abb. 19, Kurve a).

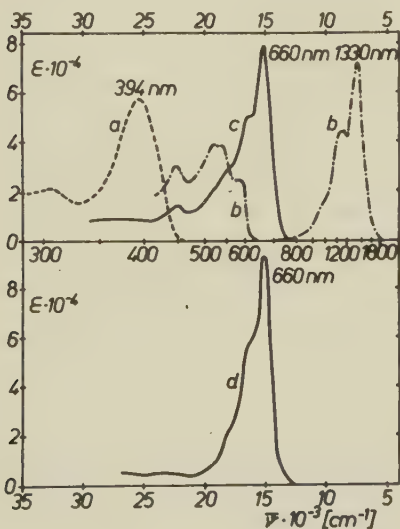


Abb. 19

Absorptionsspektren von 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-1 in Tetrahydrofuran (Kurve a), dessen Radikalkation VII-1 (Kurve b) und Dikation VIII-1 (Kurve c) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril sowie einer Produktlösung der KNORR'schen Pyrazolinprobe (Kurve d) in 0,18 M H_2SO_4 /Acetonitril.

Als Zwischenstufe wurden nach Aufnahme von ca. 0,5 Faraday/mol Ausgangsverbindung weinrote Lösungen erhalten, deren längstwellige Absorptionsbande mit 1330 nm (Verbindung I-1; Abb. 19, Kurve b) bereits im nahen IR-Spektralbereich liegt. Das gleiche rote Produkt wurde auch durch Synproportionierung gebildet, wenn man äquivalente Mengen der blauen und der vollständig reduzierten gelben Lösung miteinander vermischte.

Nach anodischer Oxydation von I-1 im präparativen Maßstab (0,5 bis 2 g) und anschließender Reduktion der blauen Lösung mit Zinkstaub wurde das grün fluoreszierende Produkt in Substanz isoliert (siehe Abschnitt III/1c). Aus der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten sowie dem gezeigten elektrochemischen Verhalten geht eindeutig hervor, daß es sich hierbei um 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazoliny-(1)]-biphenyl II-1 handelt. Analoge Ergebnisse lieferte die anodische Umsetzung anderer N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline.

Die Oxydation der Verbindungen I-23 bis I-38 ($R^1 \neq H$) erfordert hingegen nur 0,95 bis 1,07 Faraday/mol und verläuft unter Bildung grün gefärbter Produkte, deren längstwellige Absorptionsbande zwischen 600 und 800 nm liegt. Bei der elektrochemischen Reduktion dieser Produkte werden unter Verbrauch von etwa der gleichen Elektrizitätsmenge die Ausgangsverbindungen zurückgebildet. Eine Ausnahme macht hierbei das 1-p-Nitrophenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-40, für dessen Oxydation 1,64 Faraday/mol benötigt werden. Die charakteristische grüne Farbe der primären Oxydationsprodukte wurde hierbei nur kurzzeitig beobachtet. Bei der Aufarbeitung der Elektrolyselösung wurde mit einer Ausbeute von 40 % 1-p-Nitrophenyl-3,5-diphenylpyrazol isoliert.

Diese Ergebnisse der Untersuchungen zeigen insgesamt, daß die anodische Oxydation der 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline in Acetonitril nach dem Reaktionsschema (80) abläuft.

Der Primärschritt der Elektrodenreaktion ist die reversible Bildung der Radikalkationen VI, deren Existenz für alle untersuchten Verbindungen I eindeutig nachgewiesen wurde. Der weitere Reaktionsablauf hängt von der Anwesenheit eines Substituenten in para-Stellung der N-Arylgruppe R^1 ab. Ist diese Position blockiert (Verbindung I-23 bis I-40), so bleibt die Oxydation unabhängig von der speziellen Struktur der Substituenten auf der Stufe der grün gefärbten Radikalkationen VI stehen. Mit Zunahme des anodi-

unsubstituiert ist, wird durch die im Reaktionsschema (80) wiedergegebene Dimerisierung bestimmt. Sowohl die zusätzlichen Peaks 2 und 3 im zyklischen Voltammogramm (Abb. 17) als auch die coulometrisch bestimmte Elektrizitätsmenge von zwei Faraday/mol (Tabelle 3) und die Isolierung des Dimeren sind eindeutig mit dem vorgeschlagenen ECE-Mechanismus vereinbar. Die Peaks 2 und 3 sind hierbei der reversiblen Oxydation der Dimeren II zu deren roten Radikalkationen VII bzw. blauen Dikationen VIII zuzuordnen.

Da beide anodische Stufen von II bei niedrigerem Potential liegen als die Stufe der Ausgangsverbindung I, wird II bei der potentiostatischen Oxydation über die Zwischenstufe des Radikalkations VII sofort zum zweifach positiv geladenen Ion VIII umgesetzt, wodurch sich zwangsläufig die insgesamt erforderliche Elektrizitätsmenge von 2 Faraday/mol eingesetztem 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolin erklärt.

Ein abweichendes Verhalten zeigen die beiden dimethylamino-substituierten Verbindungen I-2 und I-6. Das Polarogramm von 1,3-Diphenyl-5-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-6 besitzt zwei Stufen bei +0,78 und +0,94 V, von denen die erste auf die Oxydation der Dimethylaminogruppe zurückzuführen ist. Wie aus dem zyklischen Voltammogramm hervorgeht, verläuft dieser Oxydationsschritt irreversibel (vgl. Abb. 20, Strommaximum 4) und ist im zweiten Zyklus kaum noch nachweisbar.

Der übrige Verlauf der Kurve weist dagegen die für den Ablauf der Dimerisierung typische Gestalt auf. Die potentiostatische Oxydation bei +1,05 V (Grenzstrombereich der zweiten Stufe) führte unter Aufnahme von 2,70 Faraday/mol zu tiefblau gefärbten Produkten. Offenbar wird die Dimethylaminogruppe durch die bei der Dimerisierung frei werdenden Protonen partiell blockiert, so daß deren Oxydation nur unvollständig mit 0,70 Faraday/mol abläuft. Bei der Durchführung der Untersuchungen in einer $3,7 \cdot 10^{-2}$ molaren Lösung von HClO_4 in Acetonitril wird die Aminogruppe hingegen völlig protoniert, wie sowohl aus der dann bei der Elektrolyse gemessenen Elektrizitätsmenge von nur 1,92 Faraday/mol als auch aus dem Fehlen der polarographischen Stufe bei +0,74 V und des Peaks 4 im zyklischen Voltammogramm hervorgeht.

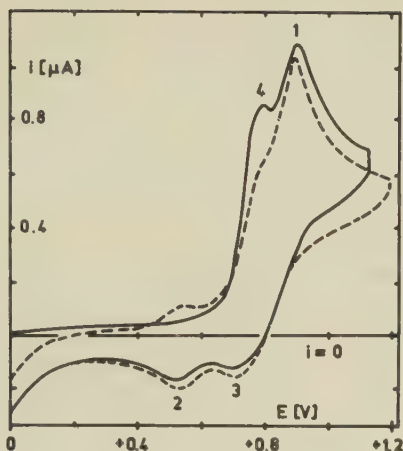


Abb. 20

Zyklisches Voltammogramm von 1,3-Diphenyl-5-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-6 ($c = 3,71 \cdot 10^{-4}$ mol/l in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril. $dE/dt = 100$ mV/s;
 — = 1. Zyklus,
 --- = 2. Zyklus.

In analoger Weise verschwindet bei Protonierung von 1,5-Diphenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-2 die erste Stufe bei +0,46 V, so daß nur eine Stufe bei +0,88 V im Polarogramm auftritt. Gleichzeitig wird unter dem Einfluß der Perchlorsäure die in Abb. 21 wiedergegebene Änderung des zyklischen Voltammogramms beobachtet.

Während in säurefreier Lösung der erste Oxydationsschritt völlig reversibel und der zweite partiell reversibel abläuft (Abb. 21, Kurve a), weist der Kurvenverlauf in protonenhaltiger Lösung (Kurve b) eine Analogie zum zyklischen Voltammogramm der dimerisierenden Systeme (vgl. Abb. 17) auf. Die potentiostatische Oxydation in Acetonitril bei +0,60 V führt unter Verbrauch von 1,0 Faraday/mol zu den Radikalkationen VI-2 des Monomeren, die im Unterschied zu den grünen Radikationen von I-23 bis I-40 eine orange-rote Färbung besitzen. Versetzt man die Lösung dieser Radikationen mit $HClO_4$, so erfolgt ein Farbumschlag nach blau. Die gleiche blaue Färbung, die offensichtlich vom Dikation des Dimeren herrührt, wird beobachtet, wenn man die Oxydation in protonenhaltiger Lösung bei +1,10 V vornimmt. Dieses Produkt wird mit Zink über die rote Zwischenstufe der Radikationen zum Dimeren reduziert.

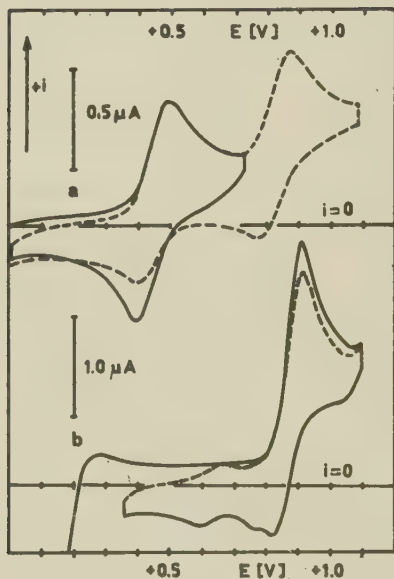
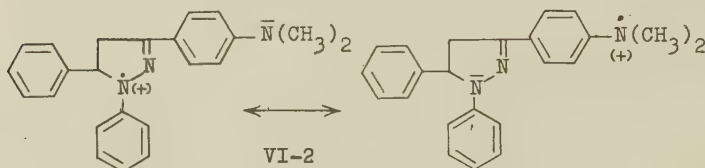


Abb. 21

Zyklisches Voltammogramm von 1,5-Diphenyl-3-p-di-methylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-2 in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril. $dE/dt = 100$ mV/s. Kurve a: $C = 3,18 \cdot 10^{-4}$ mol/l; Kurve b: $c = 4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Zusatz von $HClO_4$ ($c = 9,4 \cdot 10^{-3}$ mol/l).
 — = 1. Zyklus,
 ---- = 2. Zyklus.

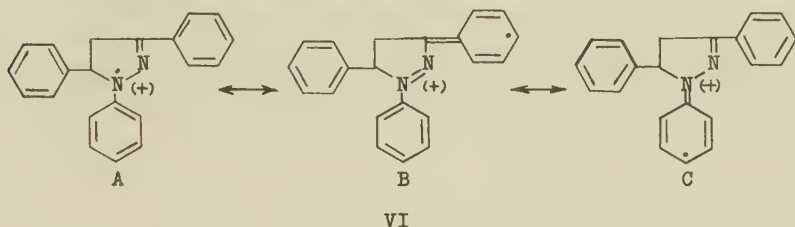


Durch die Anwesenheit der Dimethylaminogruppe im 3-Phenylring wird die Reaktivität noch stärker herabgesetzt. Die Dimerisierung wird hier erst möglich, wenn die mesomere Stabilisierung des Radikallions durch Protonierung der Dimethylaminogruppe aufgehoben wird. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung des Oxydationshalbstufenpotentials von +0,46 auf +0,88 V.

b) Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von den Substituenten

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolins werden durch Substituenten an den Phenylgruppen erheblich beeinflusst, wie am Beispiel des Absorptions- und Fluoreszenzverhaltens [260-262,292,295] oder der Dipolmomente [305,306] gezeigt wurde. Solche Substituenteneffekte beruhen auf einer Änderung der Elektronenverteilung des außer dem

Pyrazolinring auch die 1- und 3-Arylgruppe umfassenden π -Elektronensystem und treten auch bei den Halbstufenpotentialen der voltammetrischen Oxydation auf. Da unter den gewählten Oxydationsbedingungen in allen Fällen als primäre Produkte die Radikalkationen VI nachgewiesen wurden, sollte vor allem deren Stabilität in Abhängigkeit von Substituenten in den verschiedenen Positionen für diesen Einfluß verantwortlich sein.



Bei Betrachtung der mesomeren Grenzstrukturen A bis C von VI wird deutlich, daß der positive Ladungsschwerpunkt dieser Ionen beim N^1 -Atom liegt. Durch Gruppen mit +M- oder +I-Effekt in para-Stellung der 1- bzw. 3-Phenylgruppe wird diese Ladung partiell kompensiert, wodurch eine Stabilisierung und damit eine Erniedrigung des anodischen Halbstufenpotentials erfolgt. Gruppierungen mit -M- oder -I-Effekt positivieren hingegen das Halbstufenpotential (vgl. Tab. 3). Dieser Einfluß ist infolge der zwischengeschalteten Azomethingruppe bei Substituenten im 3-Phenylring weniger ausgeprägt als im 1-Phenylring. So bewirkt z.B. die Methoxygruppe in der para-Stellung des 3-Phenylrestes (Verbindung I-3) eine Erniedrigung des Halbstufenpotentials um 90 mV, während sie in der 1-Phenylgruppe (Verbindung I-23) eine Abnahme um 210 mV hervorruft. Entsprechend erhöht die Nitrogruppe in gleicher Position den $E_{1/2}$ -Wert um 120 mV bzw. um 370 mV (I-11 bzw. I-40).

Neben diesem rein elektronischen Einfluß spielt sicher auch die vom Substituenten bewirkte Einebnung des Moleküls durch stärkere Beteiligung der Grenzstrukturen B und C von VI, wie sie z.T. als Ursache für die spektroskopischen Verschiebungen genannt wird [303] und auch aus Dipolmomentmessungen resultiert [305,306], eine Rolle. Vor allem bei den Phenyl-substituierten Verbindungen I-8, I-25 und I-37 sowie den 1,5-Diaryl-3-styryl- Δ^2 -pyrazolinen I-12 und I-26 muß weiterhin der Effekt der Vergrößerung des π -Elektronensystems auf die Halbstufenpotentiale und die Spektren

berücksichtigt werden. Für diese Pyrazolinderivate ist das anodische Halbstufenpotential gegenüber dem der Vergleichsverbindung I-1 bzw. I-23 allerdings nur geringfügig erniedrigt. Substituenten an der 5-Phenylgruppe verändern das Oxydationshalbstufenpotential nur in untergeordnetem Maße. So liegt der $E_{1/2}$ -Wert von 1,3-Diphenyl-5-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin I-7 nur 10 mV unter dem von I-1. Eine Beeinflussung des Oxydationspotentials kann hier über das gesättigte C-Atom 5 des Pyrazolinringes nur durch induktive Wechselwirkung erfolgen. Wie im Abschnitt III/4 jedoch gezeigt wird, üben die Gruppen in 4- und 5-Position des Pyrazolins einen beträchtlichen sterischen Effekt auf das Halbstufenpotential aus.

c) Darstellung und anodisches Verhalten von 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen

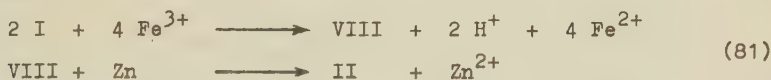
Das beschriebene anodische Verhalten der N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline kann zur präparativen elektrochemischen Dimerisierung in einer ungeteilten Elektrolyseanordnung in Acetonitril ausgenutzt werden. Hierzu ist es erforderlich, daß die zunächst entstehenden Dikationen VIII direkt in der Reaktionslösung zum Biphenylderivat reduziert werden, und daß dieses Produkt ständig dem Reaktionsmedium entzogen wird, um eine erneute Oxydation zu vermeiden. Das wurde durch Zusatz von überschüssigem Zinkstaub als Reduktionsmittel erreicht, an dem sich das dimere Produkt infolge seiner geringen Löslichkeit in Acetonitril abscheidet. Als Leitelektrolyt wurde Lithiumperchlorat zugesetzt, so daß als Kathodenprozeß die Abscheidung von Lithium bzw. nach längerem Fortschreiten der Reaktion von Zink erfolgte, während irreversible Reduktionsreaktionen des schwerer reduzierbaren Triphenylpyrazolins bzw. des Dimeren vermieden werden. Die praktische Durchführung geht aus folgender Vorschrift hervor, die auch auf andere N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline übertragen werden kann.

4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-1

Ein Gemisch von 2,38 g 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1, 2,2 g LiClO_4 und 5,0 g Zinkstaub wurde in einem ungeteilten Elektrolysegefäß in 50 ml gereinigtem Acetonitril 22 Stunden bei einer Spannung von 4,8 V und einer mittleren Stromstärke von 20 mA an zwei gleich großen Platinelektroden (1,6 cm²) umgesetzt. Dabei mußten die Elektroden zur Reinigung von abgeschiedenem Lithium und Zink (Kathode) bzw. vom Elektrolyseprodukt (Anode) viermal in Abständen von 3 - 5 Stunden mit Salzsäure bzw. Tetrahydrofuran behandelt werden. Während der Elektrolyse bildete sich ein gelber

Niederschlag, der gemeinsam mit ungelöstem Zink abgesaugt wurde. Das Produkt wurde in einer Soxhlet-Apparatur zur Entfernung nicht umgesetzter Ausgangsverbindung zunächst drei Stunden mit Alkohol und anschließend zur Abtrennung des Dimeren vom Zink mit Tetrahydrofuran extrahiert, bis die Extraktlösung nur noch schwache Fluoreszenz zeigte. Nach dem Einengen der Lösung wurden 1,65 g Rohprodukt (70 % d. Th.) vom Schmelzpunkt 228-233 °C erhalten, die durch Umkristallisation aus Dimethylformamid weiter gereinigt wurden: F. 234-235 °C.

Noch günstiger gestaltet sich die Darstellung dieser Verbindungen, wenn man in Anknüpfung an die KNORRsche Pyrazolinprobe anstelle der Anode wasserfreies Eisen(III)-chlorid als Oxydationsmittel einsetzt.



Nach Zusatz des Eisen(III)-chlorids färbten sich die Lösungen der 1,3,5-Triarylpyrazoline in Acetonitril dunkelbraun. Anschließend Reduktion mit überschüssigem Zinkstaub lieferte die Produkte mit Ausbeuten von 70 - 85 %. Eine Vorschrift für diese einfache Synthese der bis dahin unbekannten Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazolinyl-(1)}]$ -biphenyle^{a)} wird am Beispiel der Verbindung II-9 gegeben:

4,4'-Bis-[3-p-chlorphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl

2 g 1,5-Diphenyl-3-p-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolin wurden mit 3 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 40 ml gereinigtem Acetonitril unter Rühren 15 min lang auf 50 °C erwärmt. Die dunkelbraune Lösung wurde danach noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 3 g Zinkstaub hinzugefügt. Unter weiterem Rühren kristallisierte das Produkt innerhalb vier Stunden aus und wurde gemeinsam mit überschüssigem Zink und eisenhaltigen Bestandteilen abgesaugt. Nach gründlichem Waschen mit Alkohol wurde dieses Gemisch mehrfach mit siedendem Benzol (insgesamt 500 ml) extrahiert. Nach Einengen der Lösung auf 200 ml kristallisierten 1,18 g des Dimeren in gelben Nadeln aus. Aus der Mutterlauge wurden weitere 0,34 g gewonnen (Gesamtausbeute 1,52 g = 76 % d. Th.). Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Benzol weiter gereinigt: F. 254 °C.

Weitere auf diesem Wege dargestellte Verbindungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die mit 75 %iger Ausbeute ablaufende Umsetzung von 1,5-Diphenyl-3-tert.-butyl- Δ^2 -pyrazolin I-13 zeigt, daß eine 3-Arylgruppe für die Dimerisierung nicht erforderlich ist. Im Gegensatz zu den Methoxy-, Methyl-, Phenyl-, Chlor- und Brom-

a) Kürzlich berichtete ZUKERMAN über die Darstellung einiger 4,4'-Bis- Δ^2 -pyrazolinyl-biphenyle durch Umsetzung von 4,4'-Dihydrazinobiphenyl mit Chalkonen [307].

Tabelle 4 Darstellung und Eigenschaften von 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen

Verbindung	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	F. [°C] (kor.)	Absorptionsspektrum in Toluol [nm] $\lambda_{\max}/\epsilon_{\max}$ ^{•10⁻⁴}	Fluoreszenzspektrum in Toluol ^d $\lambda_{\max}$ [nm]	E _{1/2} [V(GKE)]/dE/dlg(i _g -i)	
							1. Stufe	2. Stufe
II-1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	76	234-235	394/4,75	474, 494	+0,56/62	+0,75/70
II-3	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	73	265-267	387/3,80	465, 482(S)	+0,54/70	+0,75/75
II-5	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	76	261-265	392/4,22	468, 490(S)	+0,54/64	+0,74/68
II-6	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ N C ₆ H ₄	55	248-250	395/4,55	477, 495(S)	+0,55/65	+0,75/70 ^b
II-7	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	80	220-223	395/4,04	480, 496(S)	+0,55/67	+0,74/62
II-8	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	85	286-289	400/4,95	503	c)	c)
II-9	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	76	254-258	404/4,42	491, 507	+0,57/65	+0,78/75
II-10	p-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	72	246-249	405/5,13	492, 510	+0,58/62	+0,77/70
II-11	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	70	288-291	480/4,56	635	+0,68/60	+0,86/60
II-13	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	75	229-231	333/4,23	392, 405(S)	+0,52/65	+0,73/95

b) 3. Stufe bei +1,02 V/130 mV; c) zu geringe Löslichkeit in Acetonitril; d) S = Schulter

[illegible]

I-12

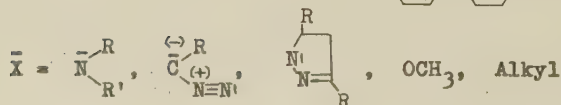
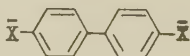
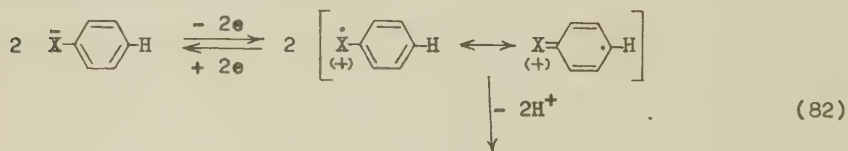
Die Untersuchung des anodischen Verhaltens der 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyll-(1)]-biphenyl-Derivate II-1 bis II-13 war durch deren geringe Löslichkeit in Acetonitril erschwert. So konnten im Polarogramm einer gesättigten Lösung von 4,4'-Bis-[3-p-biphenylyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(1)]-biphenyl II-8 die anodischen Stufen nicht mehr deutlich vom Grundstrom unterschieden werden. Bei den

übrigen Verbindungen wurden in gesättigter Lösung zwei diffusionsbegrenzte Stufen bei +0,52 bis +0,68 V bzw. +0,73 bis +0,86 V gefunden (vgl. Tab. 4), deren logarithmische Analysen auf zwei Ein-elektronenschritte hinweisen. Im zyklischen Voltammogramm treten im anodischen und kathodischen Ast je zwei Peaks auf, die die Reversibilität der zugrundeliegenden Prozesse beweisen und beim gleichen Potential liegen wie die Strommaxima 2 und 3 in der zyklischen Kurve des entsprechenden Monomeren (Reaktionsschema 80 u. Abb. 17).

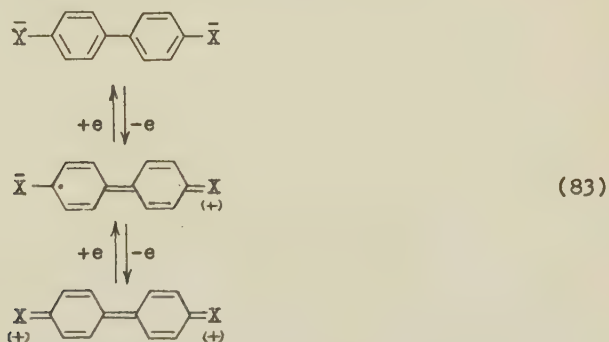
Die Differenz von 0,18 bis 0,22 V zwischen der ersten und zweiten Oxydationsstufe ist charakteristisch für Verbindungen vom Typ des Benzidins. Aus der relativ niedrigen Lage der $E_{1/2}$ -Werte im Vergleich zu den Monomeren geht hervor, daß beide Molekülhälften im Radikalion VII (Reaktionsschema 80) ein gemeinsames weitgehend eingeebnetes π -Elektronensystem besitzen, das durch Delokalisierung der positiven Ladung einerseits eine Stabilisierung der Radikationen bewirkt und andererseits die Abtrennung des zweiten Elektrons erschwert.

2. Kinetische Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode zum Mechanismus der anodischen Dimerisierung von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen [297]

Wie für die N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline lassen sich bei der anodischen Umsetzung anderer donorsubstituierter Benzolderivate in aprotischen Lösungsmitteln Radikalkationen nachweisen. Bedingt durch ihre relativ hohe Reaktivität an dem zum Substituenten para-ständigen Kohlenstoffatom dimerisieren sich diese Primärprodukte leicht unter Abspaltung von zwei Protonen zu Biphenylderivaten (Reaktionsschema 82).



Diese anodische Kupplungsreaktion wurde vor allem am Beispiel der tert. aromatischen Amine durch NELSON, ADAMS u.a. untersucht [197,198,308-314]. Auch bei sekundären und primären Anilinderivaten wird neben bevorzugter Reaktion am Stickstoffatom die Bildung von Benzidinen beobachtet [315,316]. Nach dem gleichen Mechanismus werden aus Carbazol und seinen N-Alkyl- und N-Arylderivaten 3,3'-Bis-carbazyle gebildet [317]. Die Funktion des Stickstoffatoms kann auch ein Kohlenstoffatom mit hoher Elektronendichte übernehmen, wie unsere Untersuchungen zur anodischen Oxydation von Phenyl-substituierten Diazocarbonyl- und Diazophosphonylverbindungen ergaben [318,319]. Veratrol und Methoxybibenzyle reagieren nach PARKER und Mitarb. nach einem völlig analogen Kupplungsmechanismus zu Hexamethoxytriphenylen bzw. Methoxysubstituierten 9,10-Dihydrophenanthrenen [320-324]. Ein weiteres Beispiel für die anodische Bindungsknüpfung zwischen Methoxysubstituierten Phenylgruppen ist die Umsetzung von Tetraanisyläthylen zu Dianisyl-dimethoxy-phenanthren nach STUART und OHNE-SORGE [325]. Letztlich lassen sich auch Alkylbenzole dimerisieren, wie die von NYBERG beschriebene anodische Synthese von Bimesityl und anderen Kupplungsprodukten beweist [326-328]. Die nach Schema (82) gebildeten Biphenyle sind infolge des gehäuftten Auftretens der Donor-Substituenten und der Vergrößerung des π -Elektronensystems leichter oxydierbar als die Ausgangsverbindungen, so daß weitere Elektrodenprozesse möglich sind. Als Produkte wurden in einigen Fällen die stabilen Dikationen des Biphenylderivates nachgewiesen (Schema 83).

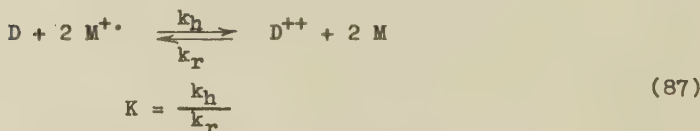
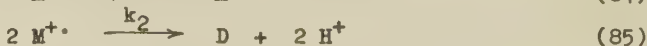
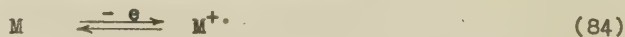


Bei anderen Verbindungen wurden weitere Kupplungs- oder Deprotonierungsreaktionen beobachtet.

Die gezeigte Anwendungsbreite der anodischen Dimerisierung legt eine gründliche Untersuchung des Mechanismus in Abhängigkeit von elektronischen und sterischen Effekten der Gruppe X mit kinetischen Methoden nahe. Hierfür sind die 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline, die in Acetonitril eindeutig und quantitativ entsprechend Schema (82) und (83) zu den Dikationen von 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen oxydiert werden (siehe Abschnitt III/1), besonders geeignet. Als Methode zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der zwischen zwei Elektrodenvorgängen ablaufenden chemischen Reaktion (ECE-Prozeß 2. Ordnung) hat sich die von MARCOUX, ADAMS und FELDBERG entwickelte und am Beispiel der Triarylamine geprüfte Methode, die auf der Messung des Grenzstromes an der rotierenden Scheibenelektrode beruht, bewährt [309].

a) Bestimmung der Dimerisierungs-Geschwindigkeitskonstanten an der rotierenden Scheibenelektrode

Der Grenzstrom an der rotierenden Scheibenelektrode wird durch die Kinetik einer homogenen chemischen Reaktion immer dann beeinflusst, wenn der chemische Vorgang einem Elektrodenprozeß vorgelagert ist. Das ist bei CE- und ECE-Prozessen der Fall (E = Elektrodenvorgang, C = chemische Reaktion). Die hier untersuchte anodische Dimerisierung von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen erfolgt nach einem ECE-Mechanismus 2. Ordnung.



Der Elektrodenprozeß (86) bzw. die Reaktionsfolge (87) + (84) tragen um so mehr zum Grenzstrom i_g der polarographischen Stufe der Ausgangsverbindung M bei, je größer die Geschwindigkeitskonstante k_2 , je größer die Konzentration c und je kleiner die Rotationsgeschwindigkeit w der Elektrode ist. Quantitative Zusammenhänge zwischen diesen Größen wurden für ECE-Prozesse 1. und 2. Ordnung durch mehrere Autoren beschrieben [309,329,330]. Wir verwendeten für unsere Untersuchungen die von FELDBERG durch Di-

gitalsimulation berechneten Arbeitskurven [309,331], in denen die scheinbare Elektronenzahl n_s als Funktion der Größen k_2 , w , c , D und ν aufgetragen ist (D = Diffusionskoeffizient von M , ν = kinematische Viskosität der Lösung, vgl. Abb. 22).

$$n_s = f(\lg k_2 \cdot D^{-1/3} \cdot w^{-1} \cdot \nu^{1/3} \cdot c) \quad (88)$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Vergleich der gemessenen Abhängigkeit mit diesen Arbeitskurven (88) in der unten am Beispiel des 1,5-Diphenyl-3-p-biphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-8 beschriebenen Weise (vgl. Tab. 5).

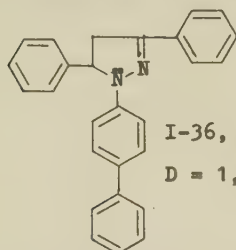
Tabelle 5 Abhängigkeit der scheinbaren Elektronenzahl n_s von der Kreisfrequenz w der rotierenden Scheibenelektrode ($d = 1,00$ mm) für die Oxydation von 1,5-Diphenyl-3-p-biphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-8 ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in $0,1$ M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei $25,0$ °C.
 $(i_g \cdot w^{-1/2})_{k_2=0} = 0,0709 \mu A \cdot s^{1/2}$.

$w = 2 \cdot \pi \cdot f$ [s ⁻¹]	i_g [μA]	$i_g \cdot w^{-1/2}$ [$\mu A \cdot s^{1/2}$]	n_s	$\lg c \cdot w^{-1}$
31,4	0,54	0,0963	1,36	- 5,497
39,3	0,60	0,0957	1,35	- 5,594
47,1	0,64	0,0926	1,31	- 5,673
55,0	0,69	0,0924	1,30	- 5,740
62,8	0,71	0,0895	1,26	- 5,798
78,5	0,78	0,0880	1,24	- 5,895
94,3	0,84	0,0860	1,21	- 5,974
117,8	0,91	0,0835	1,17	- 6,071
157	1,03	0,0822	1,16	- 6,196
219	1,17	0,0789	1,11	- 6,342
282	1,31	0,0779	1,10	- 6,451
329	1,39	0,0765	1,08	- 6,518

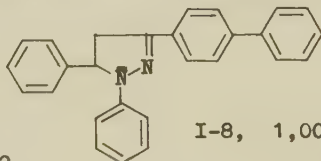
Die Messungen wurden in $0,1$ M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril-Grundlösung bei 25 °C im Konzentrationsbereich zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l an einer Platin-Scheibenelektrode ($d = 1,00$ mm) vorgenommen. Die Kreisfrequenz der Elektrode wurde zwischen $31,4$ und 330 s⁻¹ variiert. Die scheinbare Elektronenzahl n_s läßt sich aus Gleichung (89) berechnen:

$$n_g = i_g \cdot w^{-1/2} / (i_g \cdot w^{-1/2})_{k_2=0} \quad (89)$$

Das Produkt $(i_g \cdot w^{-1/2})_{k_2=0}$ gilt hierbei für den Fall der reversiblen diffusionsbegrenzten Oxydation ohne Folgereaktion und wurde von uns durch Untersuchung des jeweiligen, nicht zur Dimerisierung befähigten Isomeren I-23, I-26, I-29, I-36, I-38 und I-40 ermittelt, für das die LEVIČ-Beziehung streng erfüllt ist ($n_g = 1,00$, vgl. Abb. 23, Kurve a). So wurde dieser Wert für die Berechnung von n_g z.B. für 1,5-Diphenyl-3-p-biphenylyl- Δ^2 -pyrazolin I-8 aus Grenzstrommessungen am nicht dimerisierenden 1-p-Biphenylyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-36 entnommen.



I-36, $n_g = 1,00$
 $D = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$



I-8, $1,00 < n_g$
 $< 2,00$

Die zugrundeliegende Voraussetzung, daß der Diffusionskoeffizient von I-8, der für die Berechnung von k_2 ebenfalls benötigt wird, mit dem von I-36 übereinstimmt, kann im Rahmen der bei diesen Messungen möglichen Genauigkeit als erfüllt betrachtet werden.

Zur Ermittlung von k_2 wurden die analog Tab. 5 für vier verschiedene Konzentrationen erhaltenen n_g -Werte gegen $\lg(w^{-1} \cdot c)$ auf transparentem Papier aufgetragen. Diese Darstellung wurde gegen die darunterliegenden, im gleichen Maßstab gezeichneten Arbeitskurven solange in Abszissenrichtung verschoben, bis eine optimale Übereinstimmung erreicht war (vgl. Abb. 22). Es zeigte sich hierbei, daß von den drei möglichen Arbeitskurven, die sich durch die Lage des homogenen Redoxgleichgewichtes (87) unterscheiden ($K = 0$, $K = \infty$ und $K = 0/0$, d.h. $k_h = k_r = 0$), die für $K = \infty$ berechnete Kurve mit den Meßwerten am besten zur Deckung gebracht werden konnte.

Eine eindeutige Unterscheidung von der Kurve für $K = 0/0$ ist jedoch nicht möglich. Der Vergleich der Abszissen liefert für das gewählte Beispiel (vgl. Abb. 22):

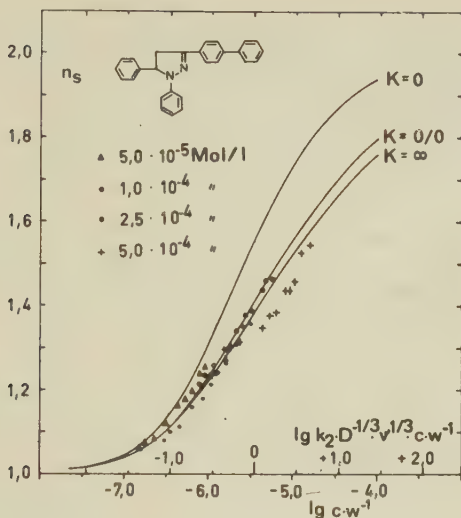


Abb. 22

An der rotierenden Scheibenelektrode erhaltene Meßwerte für 1,5-Diphenyl-3-p-biphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-8 in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei 25°C und aus [309] entnommene Arbeitskurven für den ECE-Mechanismus 2. Ordnung.

$$\lg k_2 \cdot D^{-1/3} \cdot \omega^{-1} \cdot \sqrt{1/3} \cdot c = 0, \text{ wenn } \lg c \cdot \omega^{-1} = -4,45$$

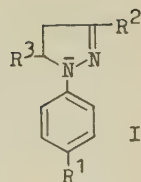
Mit $\omega = 4,41 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ erhält man:

$$k_2 = 4,3 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

In analoger Weise wurde eine Reihe weiterer 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline untersucht. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 6 wiedergegeben. Die in der Tabelle ebenfalls angegebene Standardabweichung s der Meßpunkte von der Arbeitskurve ($s = 0,15$ bis $0,24$) zeigt, daß die gefundene Konzentrations- und Kreisfrequenzabhängigkeit des Grenzstromes relativ gut durch die Arbeitskurven beschrieben werden kann. Die s -Werte sind vergleichbar mit den von MARCOUX, ADAMS und FELDBERG für Triaryllamine angegebenen Standardabweichungen [209], obwohl die von uns verwendete Methode zur Bestimmung von $(\lg \cdot \omega^{-1/2})_{k_2=0}$ eine Verbesserung der Genauigkeit erwarten ließ. Neben der Streuung der Meßwerte bei niedrigen Konzentrationen ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$), die auf Schwierigkeiten bei der richtigen Berücksichtigung des Grundstromes beruht, wurden bei hohen Konzentrationen häufig zu niedrige n_s -Werte gemessen. Als Ursache hierfür muß die äußerst geringe Löslichkeit der entste-

Tabelle 6

Anodische Halbstufenpotentiale, Diffusionskoeffizienten D und Dimerisierungs-Geschwindigkeitskonstanten k_2 einiger 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei 25 °C.



Ver- bin- dung	R ¹	R ²	R ³	E _{1/2} [V] (GKE)	D · 10 ⁵ [cm ² /s]	k ₂ [l/mol · s]	s ^{a)}
I-23	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,61	1,62	-	-
I-3	H	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	C ₆ H ₅	+0,73	-	4,1 · 10 ³	0,19
I-7	H	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	+0,81	-	3,7 · 10 ⁴	0,17
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,75	1,67	-	-
I-5	H	p-C ₆ H ₄ -CH ₃	C ₆ H ₅	+0,80	-	2,7 · 10 ⁴	0,17
I-1	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,82	-	5,5 · 10 ⁴	0,15
I-45	H	C ₆ H ₅	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	+0,83	-	1,0 · 10 ⁵	0,15
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,78	1,51	-	-
I-8	H	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,81	-	4,3 · 10 ⁴	0,20
I-38	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,88	1,67	-	-
I-9	H	p-C ₆ H ₄ -Cl	C ₆ H ₅	+0,86	-	1,4 · 10 ⁵	0,24
I-10	H	p-C ₆ H ₄ -Br	C ₆ H ₅	+0,85	-	9,8 · 10 ⁴	0,20
I-40	NO ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+1,19	1,60	-	-
I-11	H	p-C ₆ H ₄ -NO ₂	C ₆ H ₅	+0,94	-	1,0 · 10 ⁶	0,22
I-26	OCH ₃	CH=CH-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,58	1,54	-	-
I-12	H	CH=CH-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,78	-	2,9 · 10 ³	0,15

a) s = Standardabweichung, wurde wie folgt berechnet:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta z)^2}{n - 1}}$$

$\Delta z = \Delta \lg k_2 \cdot v^{1/3} \cdot D^{-1/3} \cdot w^{-1} \cdot c$ stellt hierbei die Abweichung der einzelnen Meßpunkte von der eingezeichneten Arbeitskurve in Abszissenrichtung dar. n ist die Gesamtzahl der Meßwerte.

henden 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl-Derivate angenommen werden, die durch partielle Bedeckung der Elektrode den Grenzstrom erniedrigen.

b) Einfluß von Protonen und von Pyridin

Die Dimerisierung der Radikalkationen zum Biphenylderivat ist mit der Abgabe von zwei Protonen verknüpft. Im Rahmen einer mechanistischen Untersuchung ist daher der Einfluß der Basizität des Protonenakzeptors auf die Dimerisierungsgeschwindigkeit zu prüfen. Andererseits kann der Grenzstrom durch Reaktionen der abgegebenen Protonen mit den Ausgangs- oder Zwischenprodukten des ECE-Prozesses erniedrigt werden, wodurch eine Verfälschung der Meßergebnisse eintritt. Bei der polarographischen Oxydation von Dialkylanilinen wird die anodische Stufe durch solche Protonierungsprozesse bis zu 50 % gesenkt [312].

Um Aufschluß über solche Einflüsse der Protonen auf die Oxydation der Triaryl- Δ^2 -pyrazoline zu erhalten, wurden daher Messungen unter Zusatz von Pyridin ($c = 0,1$ mol/l) als Protonenakzeptor zur Leitelektrolytlösung bzw. in $0,1$ M HClO_4 /Acetonitril-Grundlösung vorgenommen. Dabei ergab sich, daß sowohl das Pyridin als auch die Perchlorsäure den Grenzstrom verändern. Bei der Auswertung der Meßergebnisse nach der für den ECE-Prozeß 2. Ordnung im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode lagen die Meßwerte für die verschiedenen Konzentrationen jedoch nicht auf einer einheitlichen Kurve. Dieser Befund weist darauf hin, daß die Dimerisierung unter dem Einfluß der zugesetzten Reagenzien von Prozessen mit anderer Reaktionsordnung überlagert ist. Zur Aufklärung solcher Vorgänge wurden Untersuchungen an in para-Stellung substituierten Pyrazolinen, die nicht zur Dimerisierung befähigt sind, durchgeführt. Die Ergebnisse sind am Beispiel des 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolins I-38 in Abb. 23 dargestellt.

Bei Verwendung von Perchlorsäure ($c = 0,1$ mol/l) als Leitelektrolyt (Abb. 23, Kurve b) tritt eine deutliche, von der Kreisfrequenz w abhängige Erniedrigung des Grenzstromes gegenüber den in $0,1$ M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ /Acetonitril registrierten Werten (Abb. 23, Kurve a) auf. Da HClO_4 auch über längeren Zeitraum keine irreversible Veränderung des Pyrazolins bewirkt, kann dieses Absinken der Stufenhöhe nur auf eine reversible Protonierung eines

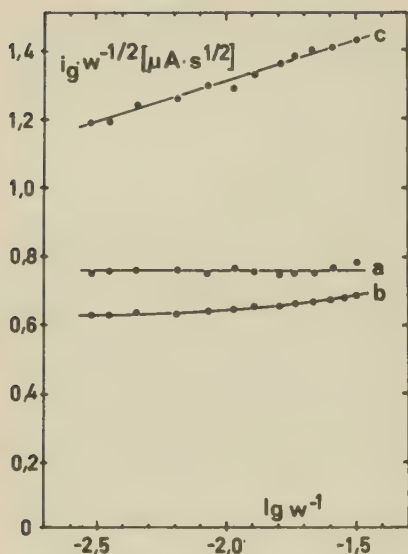
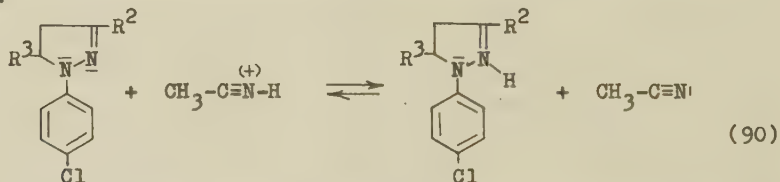


Abb. 23

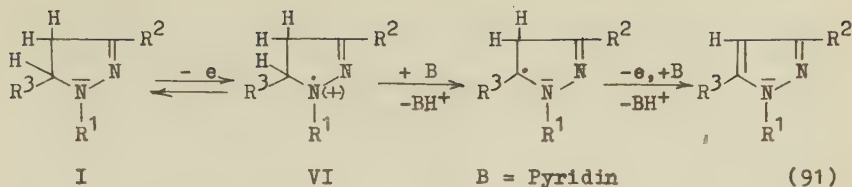
Grenzströme der anodischen Stufe von 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-38 an der rotierenden Scheibenelektrode bei 25 °C in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril (Kurve a); 0,1 M $HClO_4$ /Acetonitril (Kurve b) bzw. 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /0,1 M Pyridin/Acetonitril (Kurve c). $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

der beiden Stickstoffatome des Pyrazolinringes zurückzuführen sein.



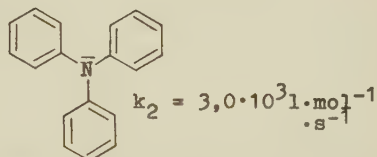
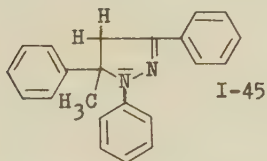
Obwohl die Konzentration der beim Oxydationsprozeß freigesetzten Säure in keinem Fall den hier zugesetzten Betrag erreicht, kann vor allem bei den stärker basischen Pyrazolinderivaten I-3 und I-5 diese Grenzstromerniedrigung als zusätzliche Fehlerquelle bei höheren Konzentrationen angesehen werden.

Der Zusatz des Pyridins ($c = 0,1$ mol/l) zur polarographischen Grundlösung bewirkt hingegen eine beträchtliche, ebenfalls von w abhängige Erhöhung von $i_g \cdot w^{-1/2}$ (Abb. 23, Kurve c), deren relativer Betrag unabhängig von der Konzentration des Pyrazolinderivates ist. Ursache für dieses Verhalten ist die nach einem ECE-Prozeß pseudo-1. Ordnung ablaufende Pyrazolbildung.



Über Substituenteneinflüsse auf die Kinetik dieser Reaktion wird im Abschnitt III/6 berichtet.

1,3,5-Triphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-45 besitzt am Kohlenstoffatom 5, das den Angriffspunkt des Pyridins bei der Pyrazolbildung darstellen sollte, kein Wasserstoffatom. Somit sollte diese Folgereaktion hier nicht ablaufen. Trotzdem erfolgte nach Zugabe der Base eine erhebliche Zunahme des Grenzstromes.



Coulometrische Messungen ergaben jedoch, daß auch dieser Befund nicht eindeutig auf die Beschleunigung der Dimerisierung durch das Pyridin schließen läßt. Die Radikalkationen von I-45 unterliegen in Anwesenheit der Base einer weiteren Deprotonierungsreaktion am C-Atom 4.

Da der Einfluß der Basizität des Protonenakzeptors auf die Geschwindigkeit der Dimerisierung der N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline somit nicht geklärt werden konnte, wurden weiterhin Versuche mit Triphenylamin durchgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung dieser Verbindung zu N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$ wurde bereits von MARCOUX, ADAMS und FELDBERG bestimmt ($k_2 = 3,0 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [309] und konnte von uns innerhalb der angegebenen Fehlergrenze bestätigt werden. Pyridin verändert diesen Wert nur unwesentlich. Eine geringe Abweichung ist offensichtlich durch zusätzliche Fehlerquellen bei der Messung in Pyridin-haltiger Lösung (höherer Grundstrom, langsame Elektrodenbedeckung) zurückzuführen. Wird vorausgesetzt, daß die anodische Dimerisierung der Triarylamine und der N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline nach dem gleichen Mechanismus abläuft, kann angenommen werden, daß auch bei der letzte-

ren Verbindungsklasse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Kupplungsreaktion nicht durch die Basizität des Protonenakzeptors beeinflusst wird. Die gefundene Grenzstromerhöhung bei Zusatz von Pyridin wird somit ausschließlich durch andere basenabhängige Deprotonierungsvorgänge der Radikalkationen VI bewirkt.

c) Struktureinflüsse auf die Geschwindigkeitskonstante und Mechanismus der Dimerisierung

Wie oben gezeigt wurde, kann das Verhalten der 1-Phenyl-3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazoline an der rotierenden Scheibenelektrode durch die von FELDBERG berechneten Arbeitskurven beschrieben werden, wobei die beste Übereinstimmung mit der für die Gleichgewichtskonstante $K = \infty$ (Gleichgewicht 87) theoretisch ermittelten Kurve besteht. Hierdurch wird einerseits der Beweis erbracht, daß die anodische Bildung der Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl-Derivate einem ECE-Mechanismus 2. Ordnung folgt. Andererseits wird hierdurch auch die Lage des homogenen Redoxgleichgewichtes (87) zwischen dem Monomeren I, seinem Radikalion VI, dem Dimeren II und dessen Dikation VIII richtig wiedergegeben. Da das Oxydationspotential der Ausgangsverbindung in den meisten Fällen mehr als 60 mV positiver als der Wert für die zweite Oxydationsstufe des Dimers ist (vgl. Tab. 3 u. 4), liegt dieses Gleichgewicht eindeutig auf der Seite der zweifach positiv geladenen Ionen des Biphenylderivates.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_2 variieren in Abhängigkeit von der Natur der Gruppe R^2 in 3-Stellung des Pyrazolins zwischen $2,9 \cdot 10^3$ und $1,0 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ über einen weiten Bereich (vgl. Tab. 6). Substituenten an der Phenylgruppe in 5-Stellung, die durch das gesättigte C-Atom 5 des Heterozyklus vom konjugierten π -Elektronensystem getrennt ist, besitzen hingegen nur einen geringen Einfluß auf k_2 , wie der Vergleich der Verbindungen I-1 und I-3 beweist.

In gleicher Weise wirkt sich R^2 im Vergleich zu R^3 auch auf die anodischen Halbstufenpotentiale stärker aus (Tab. 3). Diese Ähnlichkeit des Substituenteneffektes läßt die Existenz einer linearen Freie-Enthalpie-Beziehung zwischen $E_{1/2}$ und $\lg k_2$ vermuten.

Solche Zusammenhänge zwischen dem Halbstufenpotential als thermodynamischer Größe, die einen Redoxprozeß charakterisiert, und der Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion der reduzierten oder oxydierten Form wurden bereits mehrfach beschrieben [332-336].

Gleichung (92) gibt diese LFE-Beziehung für die in Tab. 6 aufgeführten Pyrazolinderivate wieder.

$$\lg k_2 = 11,42 \cdot E_{1/2} - 4,71 \quad (92)$$

($s = 0,046$, $r = 0,998$)

Die Verbindungen I-12 und I-45, die infolge struktureller Besonderheiten bzw. zusätzlicher Reaktionsmöglichkeiten der Radikalkationen von dieser Beziehung abweichen, wurden bei der Regressionsrechnung nicht berücksichtigt. Sowohl der Korrelationskoeffizient r und die Standardabweichung s als auch die graphische Auftragung in Abb. 24 zeigen, daß zwischen $\lg k_2$ und $E_{1/2}$ ein eindeutiger linearer Zusammenhang besteht.

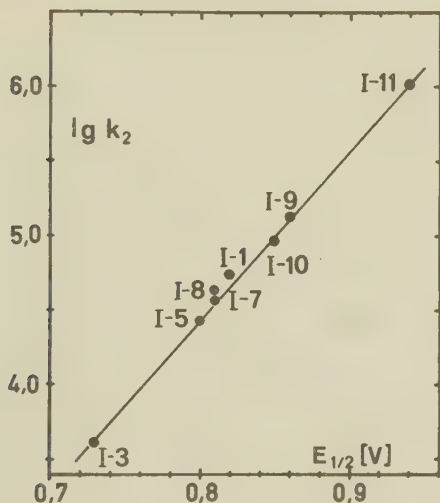
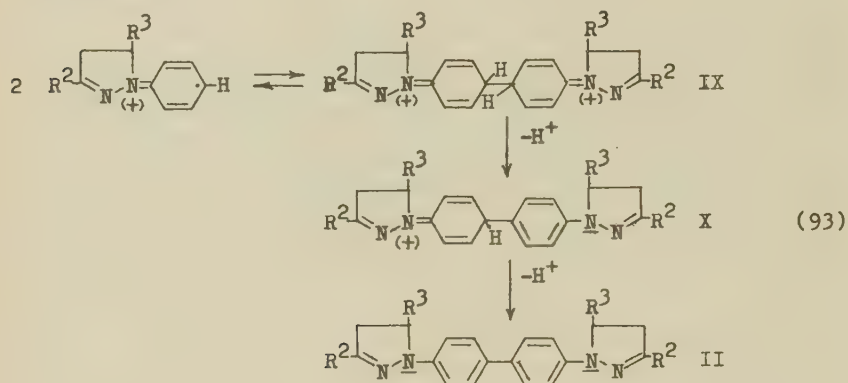


Abb. 24

Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Dimerisierung von den anodischen Halbstufenpotentialen einiger 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei 25 °C.

Aus dem positiven Anstieg der Geraden geht hervor, daß die Substituenten die Reaktivität der Radikalkationen VI um so stärker erhöhen, je mehr sie deren oxydative Bildung erschweren. Da sich andererseits für die Verbindungen I-1, I-3, I-5 und I-9 bis I-11 der Effekt der Substituenten an der 3-Arylgruppe sowohl auf die Halbstufenpotentiale als auch auf die Geschwindigkeitskonstanten durch die Substituentenkonstanten ϕ_R^+ nach BROWN und OKAMOTO [337] beschreiben läßt, weist die gefundene lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (92) auf eine polare Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit hin.

Geht man von dem bisher angenommenen Mechanismus für die Dimerisierung aus, so läßt sich die Bildung des Biphenylderivates II aus den Radikalkationen VI in drei Teilschritte zerlegen (Reaktionsschema 93).



Ein polarer Substituenteneinfluß ließe sich anhand dieses Schemas relativ einfach dadurch erklären, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Deprotonierung des in einem vorgelagerten Gleichgewicht gebildeten Dikations IX bestimmt wird. Elektronenziehende Substituenten (z.B. $-\text{NO}_2$) sollten die Acidität dieser Zwischenstufe erhöhen, während elektronendrückende Gruppierungen (z.B. $-\text{OCH}_3$) eine Abnahme der Deprotonierungsgeschwindigkeit bewirken sollten. Die Zwischenstufe IX kann prinzipiell auch bei N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen gebildet werden, bei denen die para-Position der N-Phenylgruppe anstelle des H-Atoms andere Substituenten enthält. Daß sie bei der Oxydation dieser Verbindungen bisher nicht beobachtet wurde, läßt auf die Reversibilität des weitgehend auf der linken Seite liegenden Gleichgewichtes zwischen VI und IX schließen.

Bei Richtigkeit dieser Deutung der linearen Freie-Enthalpie-Beziehung (92) sollte k_2 erheblich ansteigen, wenn man das als Protonenakzeptor fungierende, wenig basische Acetonitril durch Pyridin ersetzt. Zwar konnte ein beschleunigender Einfluß des Pyridins bei den Δ^2 -Pyrazolinen wegen der auftretenden Parallelreaktionen nicht eindeutig ausgeschlossen werden, jedoch widerspricht der am Triphenylamin festgestellte, fehlende Einfluß der

Base auf die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Deprotonierung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

Eine Beschleunigung des ersten Schrittes durch positivierend wirkende Gruppen ist wegen der zunehmenden Abstoßung zwischen beiden reagierenden Kationen VI nur dann möglich, wenn man eine weitere dimere Zwischenstufe annimmt, deren Übergang in IX die Größe von k_2 bestimmt und durch polare Effekte in der oben beschriebenen Weise beeinflußt wird.

Die Geschwindigkeit der Dimerisierung tertiärer aromatischer Amine wird durch Substituenten in der gleichen Richtung beeinflußt wie bei den N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen [198,309,310]. NELSON und ADAMS sehen die Ursache hierfür nicht in polaren Effekten, sondern zeigen mit Hilfe einfacher HMO-Berechnungen, daß parallel zur Reaktivitätszunahme beim Übergang von p-Methoxy- zu p-Nitrotriphenylamin eine Erhöhung der Spindichte am reagierenden Kohlenstoffatom erfolgt [198]. Die berechneten Unterschiede sind jedoch relativ gering, und es bedarf weiterer quantenchemischer Berechnungen mit verfeinerten Methoden, um den entscheidenden Einfluß der Spindichte auf die Dimerisierungsgeschwindigkeit zu beweisen.

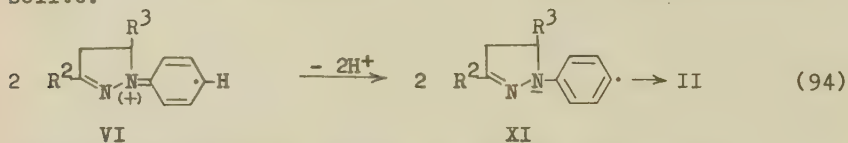
Die in Abb. 24 für die N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline dargestellte lineare Freie-Enthalpie-Beziehung (92) läßt sich mit den angegebenen Konstanten nicht auf andere Verbindungsklassen erweitern, wie der Vergleich mit den Triarylaminen und dem Carbazol in Tab. 7 zeigt. Trotz höherer anodischer Halbstufenpotentiale sind die k_2 -Werte der Amine wesentlich niedriger als bei den Pyrazolinen. Die Radikationen von Carbazol dimerisieren sich hingegen so schnell, daß k_2 mit Hilfe der rotierenden Scheibenelektrode nicht mehr erfaßt werden kann [317].

Tabelle 7 Anodische Halbstufenpotentiale und Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung von Triarylaminen, N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen und Carbazol in Acetonitril bei 25 °C.

Verbindungs-k-lasse	$E_{1/2}$ [V] (GKE)	k_2 [1/mol.s]
Triary-lamine [198,309,310]	+0,76 bis +1,17	1,0 bis $1,1 \cdot 10^4$
1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline	+0,73 bis +0,94	$2,9 \cdot 10^3$ bis $1,0 \cdot 10^6$
Carbazol [317]	+1,2	$3 \cdot 10^7$

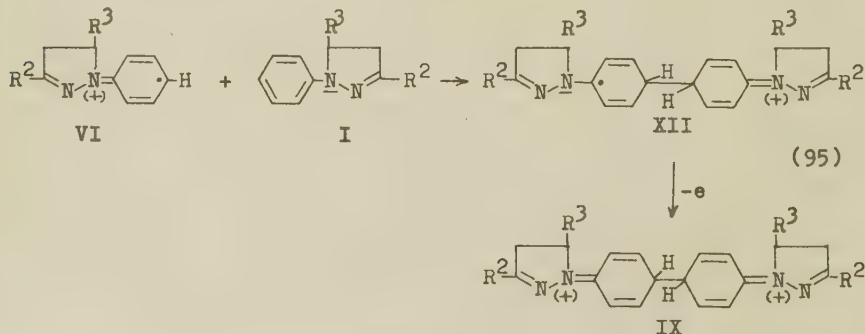
Offensichtlich ist für die Reaktionsgeschwindigkeit die Konjugation zwischen dem p-Orbital des Stickstoffatoms und dem π -Elektronensextett des reagierenden Phenylrestes von entscheidender Bedeutung. Diese Wechselwirkung wird in der Reihe vom Carbazol zu den Triarylaminen durch Verdrillung der Phenylgruppe zunehmend gestört, wodurch k_2 absinkt. Einführung von ortho-Substituenten in das Triphenylamin führt nach NELSON und ADAMS zu einer weiteren Verlangsamung der Reaktion.

Neben dem bisher diskutierten, über die Zwischenstufe IX verlaufenden Mechanismus (Schema 93) sind weitere Reaktionswege in Betracht zu ziehen. Eine geschwindigkeitsbestimmende Deprotonierung des Radikalkations VI des Monomeren vor der Dimerisierung nach Reaktionsschema (94) ist auszuschließen, da sie im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen nach einem ECE-Prozeß 1. Ordnung ablaufen und eine Abhängigkeit von der zugesetzten Base zeigen sollte.



Nach einem ähnlichen Mechanismus wird nach HAND und Mitarb. Tetramethylbenzidin aus den Kationen von p-Jod-dimethylanilin nach primärer Eliminierung von Jodatomen gebildet [311] (siehe auch [314]).

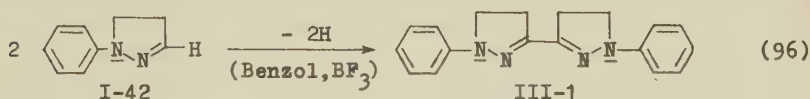
Eine sehr gute Übereinstimmung mit unseren experimentellen Ergebnissen besteht hingegen für den im Reaktionsschema (95) wiedergegebenen Mechanismus, bei dem das Dimere durch einen elektrophilen Angriff des Radikalions an ein Molekül der Ausgangsverbindung entsteht.



Eine zu XII analoge Zwischenstufe wurde von NYBERG für die anodische Synthese von Bimesityl angegeben [328]. Geht man davon aus, daß die Bildung des dimeren Radikalkations XII wesentlich langsamer abläuft als alle nachfolgenden Oxydations- und Deprotonierungsschritte, so lassen sich mit diesem Mechanismus, der ebenfalls 2. Ordnung bezüglich der Konzentration an Pyrazolin-derivat ist, sowohl der polare Substituenteneffekt als auch die Unabhängigkeit von der Basizität des Protonenakzeptors erklären. In Analogie zur elektrophilen Substitution wäre als Vorstufe zu XII ein Π -Komplex zwischen I und VI anzunehmen. Die Existenz eines solchen Komplexes wurde z.B. für N-Methyl-phenothiazin und einige aromatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen [84,338]. Die endgültige Entscheidung, ob sich der Reaktionsweg (95) auch mit den zur Ermittlung von k_2 verwendeten Arbeitskurven in Übereinstimmung bringen läßt, bleibt weiteren theoretischen Untersuchungen mit Hilfe der Digitalsimulation vorbehalten.

3. Anodische Oxydation von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin, Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] und anderen Bis-[1-aryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-Verbindungen [276,297]

Die in den vorigen Abschnitten beschriebene Dimerisierung zu 4,4'-Bis-[Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen sollte in analoger Weise auch beim 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-42 ablaufen. SNYDER, VERBANAE und BRIGHT fanden hingegen, daß sich I-42 in einer benzolischen Lösung von BF_3 langsam in Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] III-1 umwandelt [339].



Das gleiche Produkt III-1 wurde bereits früher beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von I-42 durch CURTIUS und WIRSING erhalten, die es jedoch für ein um zwei Wasserstoffatome reicheres Dimeres hielten [340]. Diese offenbar durch Luftsauerstoff bewirkte oxydative Kupplung zeigt, daß als zweite reaktive Position auch das Kohlenstoffatom 3 des Pyrazolinringes bei der elektrochemischen Umsetzung von 1-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen zu betrachten ist. Aussagen über diese zweite Reaktionsmöglichkeit der Radikalkationen von I sollten aus der Untersuchung der elek-

trochemischen Oxydation der Verbindungen I-42 und III-1 in Acetonitril hervorgehen.

a) Elektrochemische Untersuchungen an 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin und Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]

Das anodische Verhalten von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-42 wurde in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril-Leitelektrolytlösung an Platinelektroden untersucht. Das an der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommene Voltammogramm besitzt eine gut ausgebildete Stufe bei $E_{1/2} = +0,83$ V (GKE), deren logarithmische Analyse bei Konzentrationen unterhalb 10^{-4} mol/l mit einer Neigung von $dE/d \lg(i/i_g - 1) = 65$ mV auf einen einelektronischen reversiblen Prozeß hinweist. Mit zunehmender Konzentration tritt jedoch eine Erhöhung dieses Wertes und gleichzeitig eine Abweichung der Kurve $E = f(\lg \frac{1}{i/i_g - 1})$ von der Linearität auf. Oberhalb einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l ist eine deutliche Trennung in zwei Teilstufen bei $E_{1/2} = +0,83$ und $+0,95$ V zu erkennen. Gleichzeitig beginnt an der Elektrode die Abscheidung eines schwarzen Produktes.

Die Verfolgung des Grenzstromes i_g als Funktion der Kreisfrequenz der Elektrode ergab eine starke Abweichung von der LEVIČ-Beziehung. Der Quotient $i_g/w^{1/2} \cdot c$ steigt z.B. bei $c = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l mit fallender Kreisfrequenz w zwischen 330 s^{-1} und $31,4 \text{ s}^{-1}$ um den Faktor 1,23. Dieses Verhalten weist auf einen ECE-Prozeß hin. Eine Bestimmung der Reaktionsordnung und der Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion durch Auswertung dieser Abhängigkeit nach der im vorigen Abschnitt angewendeten Methode war jedoch wegen des störenden Einflusses der Elektrodenbedeckung nicht möglich.

Die potentiostatische Oxydation bei $+1,0$ V führte bei Konzentrationen von $1,0 \cdot 10^{-3}$ bis $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l unter Aufnahme von 2,50 bis 2,25 Faraday/mol über die primäre Bildung blau-violetter Lösungen zu einem dunkelblau gefärbten in Acetonitril äußerst schwer löslichen Niederschlag. Die polarographische Untersuchung dieser Produktlösung war wegen zu geringer Löslichkeit weder direkt noch nach Reduktion mit Zinkstaub möglich.

Mit günstigeren Ergebnissen verläuft die anodische Umsetzung bei höherer Konzentration (0,1 mol/l), wenn man die Elektrolyse nach Verbrauch von 1,5 Faraday/mol abbricht. Reduktion der dabei gebildeten rot-violetten Lösung und der ausgefallenen dunkel gefärbten Produkte mit Zinkstaub lieferte neben geringen Mengen

nicht umgesetzter Ausgangsverbindung und in Benzol schwer löslicher Produkte mit 68 %iger Ausbeute leuchtend gelbe Kristalle, die nach Schmelzpunkt, IR-Spektrum und Fluoreszenzverhalten mit der von SNYDER u.a. bei der Reaktion in benzolischer BF_3 -Lösung isolierten Verbindung III-1 identisch sind. Das gleiche Produkt wird mit 85 %iger Ausbeute isoliert, wenn man die Oxydation nicht elektrochemisch, sondern mit Eisen(III)-chlorid in Acetonitril vornimmt.

Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(3)]

2,0 g (13,7 mmol) 1-Phenyl- Δ^2 pyrazolin [341] wurden mit 2,7 g (16,7 mmol) wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 50 ml trockenem Acetonitril 90 min gerührt. Die dunkel gefärbte Lösung wurde mit 2 g Zinkstaub versetzt und weitere 5 Stunden gerührt, wobei das Produkt als dichter gelber Niederschlag auskristallisierte. Nach dem Absaugen wurde es von überschüssigem Zink und eisenhaltigen Bestandteilen durch Extraktion mit Benzol abgetrennt und durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Die Ausbeute betrug 1,7 g (85 % d.Th.). F. 234-237 °C.

Daß es sich hierbei um Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(3)] III-1 handelt, wurde durch das Massenspektrum bestätigt. Neben dem intensiven Molekülionenpeak $m/e = 290$ tritt ein ausgeprägter Peak bei $m/e = 77$ auf (dritthöchster Peak des Spektrums), der einem Phenylkation zugeordnet werden muß. Dieses Fragmentation sowie eine Reihe weiterer Phenylgruppen enthaltender Bruchstücke, die durch Abbau der Pyrazolinringe entstehen, sind hingegen beim isomeren 4,4'-Bis-[Δ^2 -pyrazoliny]-(1)]-biphenyl, das bei der Reaktion (80) gebildet würde, nicht möglich.

Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(3)] III-2 wurde in gleicher Weise aus 1,5-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin erhalten. MARCHETTI, POLONI und GRECI zeigten kürzlich mit Hilfe von UV/VIS- und ESR-Spektren, daß die gleiche Dimerisierung auch bei der Oxydation mit AgClO_4 in Nitromethan abläuft [342].

Das Polarogramm von Bis-[1-phenyl- Δ^2 pyrazoliny]-(3)] weist zwei gleich hohe Stufen bei $E_{1/2} = +0,49$ V und $+1,00$ V mit Neigungen der logarithmischen Analysen von 62 bzw. 65 mV auf. Die LEVIC-Beziehung gilt bis zur Sättigungskonzentration von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l für beide Stufen. Während bei der zyklischen Voltammetrie ($dE/dt = 100$ mV/s) nur für die erste Stufe die Kriterien für einen reversiblen einelektronischen Redoxprozeß ($i_{\text{anod.}} \approx i_{\text{kath.}}$; $i_{\text{p anod.}} - i_{\text{p kath.}} = 60$ mV) erfüllt sind (vgl. Abb. 25, Kurve b), geht aus dem an der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommenen

Oszillopolarogramm Reversibilität für die Elektrodenprozesse beider Stufen hervor (Abb. 26 c).

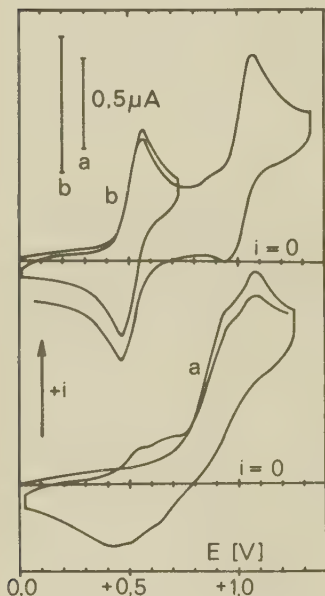


Abb. 25

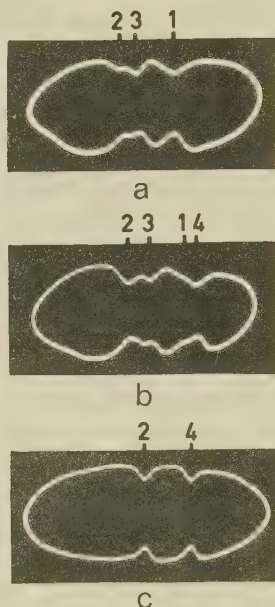


Abb. 26

Abb. 25 Zyklische Voltammogramme von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve a, $c = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] (Kurve b, $c = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril. $dE/dt = 100$ mV/s.

Abb. 26 Oszillopolarogramme $dE/dt = f(E)$ von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-42 (Kurve a, $c = 1,04 \cdot 10^{-3}$ mol/l), Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] III-1 (Kurve c, $c = 2,30 \cdot 10^{-4}$ mol/l) sowie von einer Lösung beider Verbindungen I-42 und III-1 (Kurve b) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril an der rotierenden Scheibenelektrode ($w = 78$ s $^{-1}$).

Die Bildung von III-1 bei der elektrochemischen Oxydation von I-42 sollte im zyklischen Voltammogramm der Ausgangsverbindung sichtbar sein. Die Kurve des 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolins (Abb. 25,

Kurve a) besitzt jedoch nur ein breites kathodisches Minimum bei +0,43 V, das auf die Bildung mehrerer Produkte mit nahe beieinanderliegenden Halbstufenpotentialen hinweist.

Das Oszillogramm von I-42 (Abb. 26 a) enthält neben dem reversiblen Einschnitt 1, der der Bildung der Radikalkationen von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin entspricht, zwei weitere reversible Minima 2 und 3, die durch Folgeprodukte hervorgerufen werden. Die durch Zusatz des Dimeren III-1 zur Lösung erhaltene Kurve (Abb. 26 b) zeigt, daß nur für den Einschnitt 2 eine Übereinstimmung mit einem Minimum von III-1 besteht, während der Einschnitt 3 bei etwa +0,60 V einem anderen Produkt mit positiverem Redoxpotential zugeordnet werden muß. Der Einschnitt 4, der der Dikationenbildung von III-1 entspricht, kann hingegen im Oszillogramm von I-42 nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Da durch zyklische Voltammetrie und durch Oszillographie somit nicht eindeutig gezeigt werden konnte, daß das Dimere III-1 als primäres Reaktionsprodukt der Radikalkationen von I-42 auch bei niedriger Konzentration entsteht, wurde die potentiostatische Oxydation von III-1 bei +0,6 V und +1,1 V untersucht. Im Falle der intermediären Bildung von III-1 bei der Oxydation von I-42 sollte dessen Elektrolyse bei +1,10 V zu den gleichen dunkelblauen schwerlöslichen Produkten führen, wie die Oxydation von I-42.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der zyklischen Voltammetrie und der Oszillographie ergab die anodische Umsetzung bei +0,6 V unter Verbrauch einer Elektrizitätsmenge von 1,02 Faraday/mol stabile rot-violett gefärbte Radikalkationen (Absorptionsspektrum vgl. Abb. 27 b). Für die Oxydation bei +1,10 V wurden hingegen 4,09 Faraday/mol benötigt, wobei ein tintenblaues Produkt gebildet wurde (Abb. 27, Spektrum c), das eine erheblich höhere Löslichkeit besitzt als der durch Oxydation aus I-42 entstehende Niederschlag. Das blaue Produkt, das ein Reduktionshalbstufenpotential bei +0,78 V besitzt, wird bei +0,5 V über eine orange-rot gefärbte Zwischenstufe mit einem Absorptionsmaximum bei 1360 nm zu einem blau-grün fluoreszierenden schwer löslichen Stoff reduziert.

Dieses von den Elektrolyseversuchen mit I-42 abweichende Verhalten des Dimeren zeigt, daß nicht alle Folgereaktionen der Radikalkationen von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin über die Stufe des Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny] ablaufen.

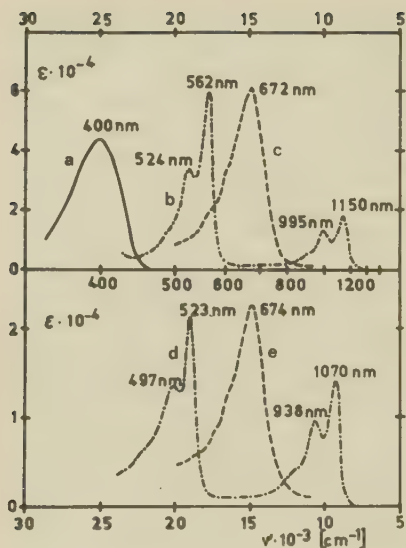
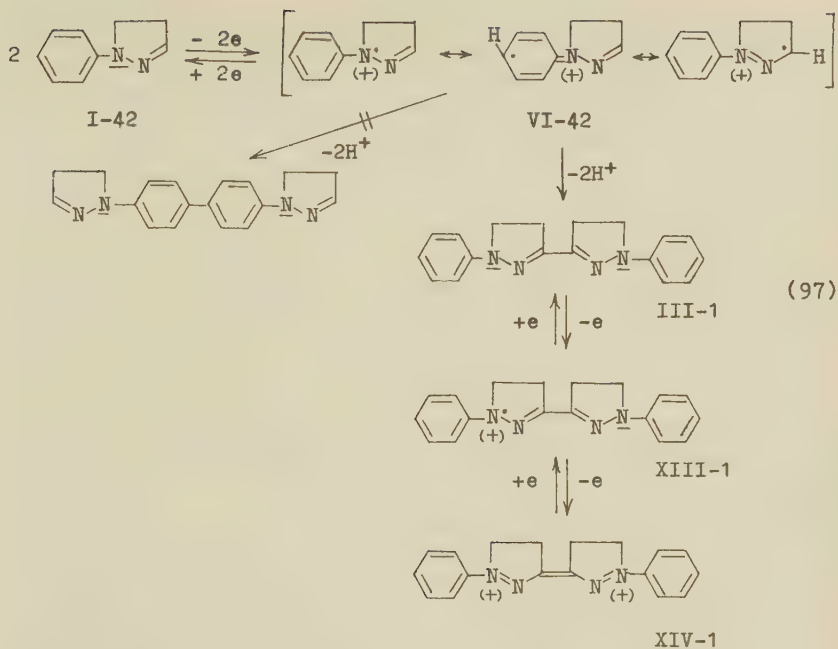


Abb. 27

Absorptionsspektren von III-1 in Toluol (Kurve a), dessen Radikalkation XIII-1 (Kurve b) und Oxydationsprodukt (Kurve c, Anodenpotential +1,10 V) sowie des Radikalkations von I-2 (Kurve d) und dessen Oxydationsprodukt (Kurve e, Anodenpotential +1,00 V) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4^+ ClO_4^-$ /Acetonitril.

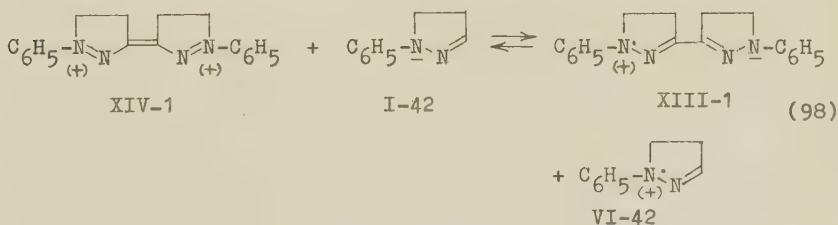
Aus dem Oszillogramm (Abb. 26 a) geht hervor, daß das primäre Oxydationsprodukt von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin wie bei den 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen das Radikalkation VI-42 dieser Verbindung ist. Im Gegensatz zu den in 3-Stellung substituierten Verbindungen besitzt VI-42 außer am para-Kohlenstoffatom der N-Phenylgruppe auch im Pyrazolinring eine reaktive Position, in der eine Dimerisierung erfolgen kann.

Von beiden möglichen Dimeren II-42 und III-1 (Reaktionsschema 97) wurde nur das Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] III-1 mit guten Ausbeuten sowohl durch elektrochemische Oxydation bei hoher Konzentration als auch durch Umsetzung mit Eisen(III)-chlorid erhalten. Daraus geht hervor, daß das Kohlenstoffatom 3 des Pyrazolinringes, das vom Zentrum der positiven Ladungsdichte im Radikalkation nur durch das Stickstoffatom 2 getrennt ist, die höhere Reaktivität besitzt. Die vollständige anodische Umsetzung von I-42 bei Konzentrationen unterhalb $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l und einem Anodenpotential von +1,0 V führt über die Radikalkationen XIII-1 und die Dikationen XIV-1 des Dimeren hinaus zu dunkel gefärbten, äußerst schwer löslichen Produkten, bei denen es sich offenbar um Oligomere des 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolins handelt. Zwischenprodukte

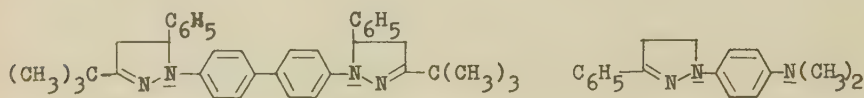


dieses Folgeprozesses, die unter gleichzeitiger Beteiligung der Dikationen XIV-1 und der Radikalkationen VI-42 entstehen und daher bei der Oxydation von III-1 in Abwesenheit von I-42 nicht erhalten werden, sollten somit auch den Einschnitt 3 im Oszillogramm von I-42 hervorrufen (Abb. 26 a).

Bei höherer Konzentration werden die Dikationen XIV-1 jedoch durch die im Überschuß vorliegende Ausgangsverbindung I-42 zu den sehr stabilen Radikationen XIII-1 reduziert, so daß die Oligomerisierungsreaktion nur eine untergeordnete Rolle spielt, wenn man die Elektrolyse nach Umsatz von etwa 1,5 Faraday/mol abbricht.



Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)] unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den durch Dimerisierung in der N-Arylgruppe erhaltenen Biphenylderivaten, wie der Vergleich der elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften mit denen von 4,4'-Bis-[3-tert.-butyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(1)]-biphenyl II-13 zeigt (Tab. 8).



II-13

I-2

Während bei II-13 die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen der beiden anodischen Stufen nur 0,21 V beträgt, ist dieser Wert für III-1 mit 0,51 V erheblich höher.

Tabelle 8 Anodische Halbstufenpotentiale und Absorptionsmaxima von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-42, Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)] III-1, Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)] III-2, 4,4'-Bis-[3-tert.-butyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(1)]-biphenyl II-13 und 1,5-Diphenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-2 sowie Absorptionsmaxima von deren Radikalkationen

Verbindung	$E_{1/2}$ [V] (GKE)		$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon_{\max}$ ·10 ⁻⁴	Radikalkationen			
	1. Stufe	2. Stufe			$\lambda_{\max}$ [nm]			
I-42	+0,83	-	280 ^{a)}	1,28	-	-	-	-
III-1	+0,49	+1,00	400	4,43	1150,	995,	562,	542
III-2	+0,58	+1,11	-	-	1153,	1003,	563,	527
II-13	+0,52	+0,73	333	4,23	1200,	1030,	502,	466
I-2	+0,46	+0,85	368	2,79	1072,	938,	523,	497

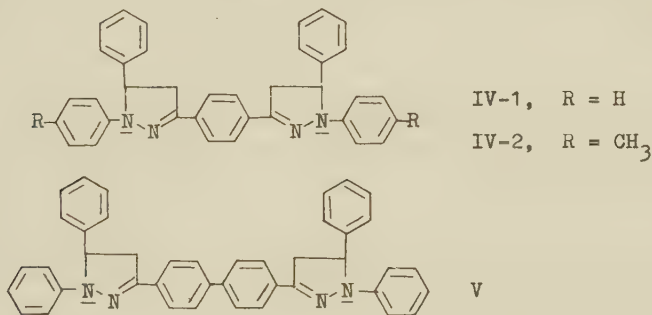
a) Absorptionsspektrum von I-42 aus [343].

Eine größere Ähnlichkeit in Bezug auf das elektrochemische Verhalten besteht hingegen mit 1,5-Diphenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-2 (vgl. Tab. 8), das als zweite oxydierbare Gruppe die Dimethylaminogruppe enthält. Die Radikalkationen dieser Verbindung sind wie die von III-1 in Acetonitril stabil und besitzen ein völlig analoges Absorptionsspektrum (Abb. 27, Spektrum d). Die Reaktivität der Radikationen beider Verbindungen

wird offenbar durch den Elektronendruck der Dimethylaminogruppe bzw. des zweiten Pyrazolinringes so stark erniedrigt, daß eine Dimerisierung analog Reaktionsschema (80) (Abschnitt III/1) in der noch unbesetzten para-Stellung der N-Phenylgruppe nicht abläuft. Diese Reaktion erfolgt erst bei der anodischen Oxydation im Grenzstrombereich der zweiten Stufe, wie die spektroskopische Untersuchung der Produkte beweist. Die Absorptionsbanden der dunkelblauen Lösungen (Abb. 27, Spektren c und e) stimmen in Lage und Gestalt sehr gut mit den bei der Dimerisierung anderer 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline registrierten Banden überein. Eine nähere Untersuchung zur Struktur der Produkte und deren Redoxverhalten war wegen ihrer geringen Löslichkeit in Acetonitril nicht möglich.

b) Anodisches Verhalten von 1,4-Bis-[1,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-benzolen und 4,4'-Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-biphenyl

Die Verknüpfung von zwei Pyrazolinringen am C-Atom 3 über eine bzw. zwei p-Phenylengruppen (Verb. IV und V) führt zu charakteristischen Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zu Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] III-2.



Die anodischen Halbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analysen für die beiden ersten, gleich hohen Stufen sind in Tabelle 9 angegeben.

Da diese symmetrischen Verbindungen jeweils zwei Pyrazolinringe im Molekül besitzen, war wie bei den 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen (Tabelle 4, Abschnitt III/1) die reversible Oxydation in zwei Einelektronenschritten bei relativ niedrigem Potential zu erwarten. Der Abstand der zugehörigen

Tabelle 9 Anodische Halbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analysen einiger Bis-[1,5-diaryl- Δ^2 pyrazolinyll-(3)]-Verbindungen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril

Verbindung	1. Stufe		2. Stufe	
	$E_{1/2}$ [V] (GKE)	$dE/dlg(1/i_g-1)$ [mV]	$E_{1/2}$ [V] (GKE)	$dE/dlg(1/i_g-1)$ [mV]
III-2	+0,58	62	+1,11	65
IV-1	+0,73	65	+0,88 ^{a)}	62
IV-2	+0,64	60	+0,82	63
V	+0,86 ^{a)}	130	-	-

a) Die Oxydation verläuft unter Elektrodenbedeckung.

voltammetrischen Stufen hängt davon ab, in welchem Maße die nach Entfernung des ersten Elektrons entstandene positive Ladung die Abtrennung eines zweiten Elektrons erschwert. Er wird somit durch die Wechselwirkung zwischen beiden Pyrazolinringen bestimmt. Diese Wechselwirkung verringert sich deutlich in der Reihenfolge III-2, IV-1, V. Während die Differenz zwischen den $E_{1/2}$ -Werten für III-2 0,53 V beträgt, können beim 1,4-Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 pyrazolinyll-(3)]-benzol IV-1 die beiden polarographischen Stufen gerade noch voneinander unterschieden werden. Beim 4,4'-Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 pyrazolinyll-(3)]-biphenyl V wird nur noch eine langgestreckte Stufe gefunden, die auf eine Differenz von 50 bis 100 mV zwischen beiden Redoxpotentialen schließen läßt.

Eine abnehmende Konjugation zwischen den Pyrazolinringen mit Zunahme der überbrückenden p-Phenylengruppen, die auf eine zunehmende Verdrillung der einzelnen Ringe zueinander zurückgeführt werden kann, kann auch aus den Spektren der Verbindungen abgeleitet werden [262].

Die in der Reihe III-2, IV-1, V gemessene Positivierung des ersten Halbstufenpotentials (vgl. Tab. 9) läßt entsprechend der im Abschnitt III/2 gefundenen linearen Freie-Enthalpie-Beziehung (92) eine Zunahme der Reaktivität in Bezug auf die Dimerisierung an der N-Phenylgruppe erwarten. Der Nachweis dieser Reaktion mittels zyklischer Voltammetrie war für die Verbindungen IV-1 und V wegen der zu geringen Löslichkeit in Acetonitril nicht möglich. Die bei V und im Grenzstrombereich der zweiten Stufe

von IV-1 beobachtete Elektrodenbedeckung weist jedoch auf Produkte mit noch niedrigerer Löslichkeit (Dimere, Oligomere) hin. Der Versuch, durch potentiostatische Oxydation von IV-1 im Grenzstrombereich der 1. Stufe stabile Radikalkationen zu erzeugen, gelang nicht. Für die N-p-Tolylverbindung IV-2, bei der die reaktiven Positionen durch Methylgruppen blockiert sind, ist hingegen sowohl das Radikalkation als auch das Dikation stabil (vgl. Abschnitt III/8). Dieses kann als Beweis für die anodische Dimerisierung von IV-1 gewertet werden.

4. Einfluß von sterischen Faktoren und intramolekularen Wasserstoffbrücken auf das anodische Verhalten von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen [297,300,301]

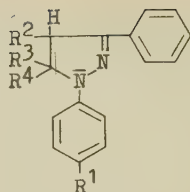
Aus den vorigen Abschnitten geht hervor, daß Substituenten das anodische Verhalten von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen erheblich beeinflussen, indem sie die Elektronenverteilung des Moleküls und des Radikalkations durch mesomere oder induktive Effekte verändern oder reaktive Zentren der Radikationen blockieren. Darüber hinaus können Substituenten die Oxydationspotentiale und das Reaktionsverhalten der Radikalkationen auch dann beträchtlich verändern, wenn sie nicht unmittelbar an das konjugierte 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin- Π -Elektronensystem bzw. an das Reaktionszentrum gebunden sind. Hierzu zählen die in diesem Abschnitt behandelten sterischen Effekte sowie die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung von 3-o-Hydroxyphenyl- Δ^2 -pyrazolinen.

a) Einfluß von Substituenten in 4- und 5-Position des Pyrazolinringes

Aromatische Gruppen an den C-Atomen 4 und 5 des Pyrazolinringes befinden sich nicht in Konjugation mit dem 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin- Π -Elektronensystem. Elektronische Effekte von Substituenten an der 5-Arylgruppe verschieben das anodische Halbstufenpotential daher nur unwesentlich. Um mögliche sterische Einflüsse von 4- oder 5-ständigen Gruppen zu überprüfen, wurden die Verbindungen I-43 bis I-50 (vgl. Tab. 10) in die Untersuchungen einbezogen.

Das Verhalten der Pyrazoline I-43 bis I-50 bei der zyklischen Voltammetrie, der Oszillographie oder den coulometrischen Messungen in Acetonitril wird ausschließlich durch den Substituenten R^1 bestimmt. So bleibt die Oxydation von I-44, I-46, I-48 und I-50 ($R^1 = CH_3$) auf der Stufe der Radikalkationen stehen,

Tabelle 10 Einfluß von Substituenten in
4- und 5-Stellung des Pyrazolin-
rings auf das anodische
Halbstufenpotential



Verbin- dung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	E _{1/2} [V] (GKE)	dE/dlg(i/i _g -i) [mV]
I-43	H	H	H	H	+0,74	63
I-44	CH ₃	H	H	H	+0,66	62
I-1	H	H	C ₆ H ₅	H	+0,82	61
I-29	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	+0,75	58
I-45	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	+0,83	61
I-46	CH ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃	+0,74	62
I-47	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,90	59
I-48	CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,82	60
I-49	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0,91	62
I-50	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0,83	60

während die Versuchsergebnisse bei I-43, I-45, I-47 und I-49 (R¹ = H) die typischen Merkmale der anodischen Dimerisierung zu 4,4'-Bis-[Δ²-pyrazoliny-(1)]-biphenylen II aufweisen. Die Verbindungen ordnen sich so völlig in die Reihe der bereits beschriebenen 1,3,5-Triaryl-Δ²-pyrazoline ein.

Dagegen besitzen die Substituenten R², R³ und R⁴, die sich an den C-Atomen 4 oder 5 des Pyrazolins befinden, einen deutlichen Effekt auf das Halbstufenpotential (vgl. Tab. 10). So bewirkt die zunehmende Substitution der 5-Stellung beim Übergang von 1,3-Diphenyl-Δ²-pyrazolin (I-42; E_{1/2} = +0,74) über 1,3,5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin (I-1; +0,82 V) zu 1,3,5,5-Tetraphenyl-Δ²-pyrazolin (I-47; +0,90 V) eine Positivierung von E_{1/2} um 80 mV pro Phenylgruppe. Der gleiche Wert ergibt sich in der Reihe der 1-p-Tolyl-Verbindungen I-44, I-29 und I-48 oder für die dimeren Pyrazoline III-1 und III-2 (Tabelle 8). Die Einführung einer 4-ständigen Phenylgruppe positiviert das Halbstufenpotential um

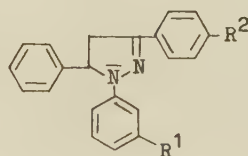
90 mV (Verb. I-49 und I-50).

Diese Verschiebung von $E_{1/2}$ ist auf sterische Hinderung zurückzuführen. Mit zunehmender Gruppenthäufung wird die Einebnung der Arylgruppen in 1- und 3-Stellung gestört, wodurch die mesomere Stabilisierung der Radikalkationen vermindert wird. Eine solche Beeinflussung der $E_{1/2}$ -Werte durch sterische Hinderung der Resonanz wurde bereits bei anderen Substanzklassen mehrfach beobachtet und zur Abschätzung der Verdrehungswinkel benutzt [344,345]. Andererseits ist auch eine Deformation des Pyrazolinringes mit zunehmender Substitution als Ursache für diesen Effekt nicht ausgeschlossen.

b) Anodisches Verhalten von meta-substituierten N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen

Während Substituenten in para-Stellung der N-Phenylgruppe die anodische Dimerisierung der Δ^2 -Pyrazoline völlig unterbinden, sollte von meta-Substituenten lediglich eine sterische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehen. Um einen Einblick in solche Effekte zu gewinnen, wurde das elektrochemische Verhalten von 1-m-Tolyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-34, 1-m-Tolyl-3-p-anisyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-35 und 1-m-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-39 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 11 den für 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 gemessenen Werten gegenübergestellt.

Tabelle 11 Anodisches Verhalten von meta-substituierten 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril



Verbindung	R ¹	R ²	$E_{1/2}$ [V] (GKE)	Coulometrie [F/mol]		Dimere II	
				Oxydation	Reduktion des Produktes	$E_{1/2}$ [V] (GKE)	
						1. Stufe	2. Stufe
I-34	CH ₃	H	+0,80	1,97	1,00	+0,70	+0,80
I-35	CH ₃	CH ₃ O	+0,70	1,92	1,02	+0,77	-
I-39	Cl	H	+0,93	2,23	0,31	+0,90	+1,01
I-1	H	H	+0,82	1,94	0,96	+0,56	+0,75

Die coulometrischen Versuche verliefen völlig analog zur Oxydation der 1-Phenyl-3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazoline. So führte die Oxydation der Verbindungen unter Aufnahme einer Elektrizitätsmenge von 1,92 bis 2,23 Faraday/mol zu den grünen Dikationen VIII-34, VIII-35 und VIII-39 der Dimeren (Absorptionsspektrum von VIII-34 s. Abb. 28, Kurve b). Die Reduktion dieses Produktes mit 1,00 bis 1,02 Faraday/mol ergibt über die Zwischenstufe der orange-farbenen Radikalkationen VII-34, VII-35 bzw. VII-39 (Abb. 28, Spektrum c) das entsprechende Biphenylderivat II-34, II-35 bzw. II-39 (Abb. 28, Spektrum a). Der abweichende Betrag von 0,31 Faraday/mol für die Verbindung I-39 ist auf irreversible Reaktionen der Dikationen VIII-39 während der über zwei Stunden andauernden Elektrolyseversuche zurückzuführen.

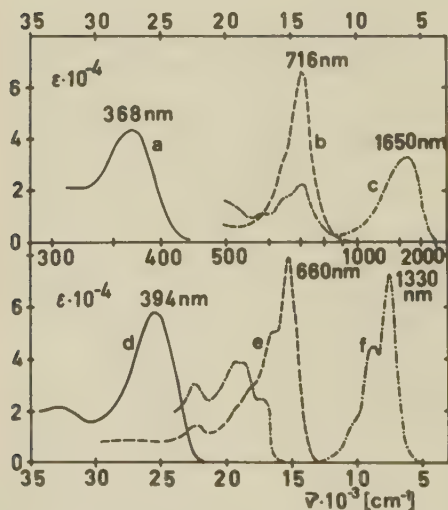


Abb. 28

Absorptionsspektren in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril von 2,2'-Dime-thyl-4,4'-bis-[3,5-diphe-nyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-34 (Kurve a), dessen Radikalkation VII-34 (Kurve c) und Dikation VIII-34 (Kurve b) sowie von 4,4'-Bis-[3,5-diphe-nyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-1 (Kurve d in THF), dessen Radikal-kation VII-1 (Kurve f) und Dikation VIII-1 (Kurve e).

Die polarographischen Kurven der bei der Elektrolyse erhaltenen Lösungen der Dimeren weisen jeweils eine langgestreckte Stufe auf, die für die Verbindungen I-34 und I-39 durch Derivativpolarographie in zwei sich um 100 bis 110 mV unterscheidende Teilstufen aufgelöst werden konnte. Die $E_{1/2}$ -Werte dieser Stufen liegen etwa bei gleichem Potential oder nur unwesentlich niedriger als die der Ausgangsverbindungen. Aus diesem Grunde sind

die Redoxprozesse des Dimeren nur im Oszillopolarogramm von 1-m-Tolyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin durch einen zusätzlichen Einschnitt 2 (vgl. Abb. 29 a) erkennbar, während bei den Verbindungen I-35 und I-39 der Ablauf der Dimerisierung aus dem Oszillopolarogramm nicht ersichtlich ist (Abb. 29 b).

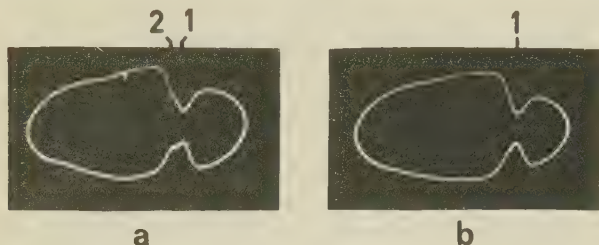
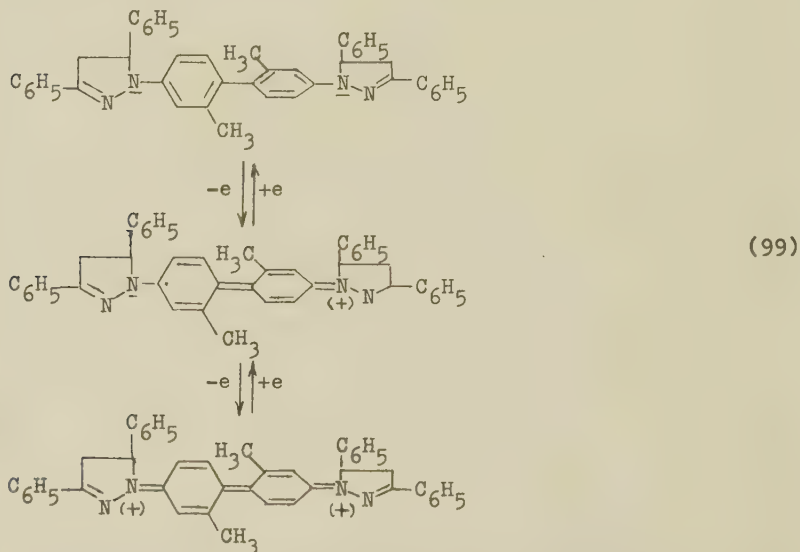


Abb. 29 Oszillopolarographische Kurven $dE/dt = f(E)$ von 1-m-Tolyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-34 (Kurve a, $c = 1,11 \cdot 10^{-3}$ mol/l) und 1-m-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-39 (Kurve b, $c = 9,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril an der rotierenden Scheibenelektrode ($w = 94,2 \text{ s}^{-1}$).

Die Ergebnisse der coulometrischen Messungen beweisen die Dimerenbildung auch für meta-substituierte N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline. Ein sterischer Einfluß der Substituenten geht hingegen deutlich aus den elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Produkte hervor, wie der Vergleich zwischen 2,2'-Dimethyl-4,4'-bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-34 und 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-1 zeigt (vgl. Tab. 11). Die beiden Benzolringe können sich bei II-34 infolge der sterischen Hinderung der Methylgruppen nicht mehr völlig einebnen, wodurch die Wechselwirkung zwischen beiden Molekülhälften erheblich verringert wird. Das hat eine Abnahme der mesomeren Stabilisierung der Oxydationsprodukte zur Folge, die sich in den wesentlich positiveren $E_{1/2}$ -Werten für II-34 gegenüber II-1 bemerkbar macht. Gleichzeitig verringert sich die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen für die erste und zweite anodische Stufe von 190 mV bei II-1 auf 100 mV bei II-34. Wie bereits für eine Reihe von Verbindungen, die zwei Pyrazolinringe in einem Molekül enthalten, gezeigt wurde, ist diese Dif-

ferenz um so größer, je stärker die Konjugation zwischen beiden Ringsystemen ist.

Das Absorptionsmaximum von II-34 ($\lambda_{\max} = 368 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 4,3 \cdot 10^4$) ist gegenüber dem von II-1 ($\lambda_{\max} = 394 \text{ nm}$) deutlich hypsochrom verschoben (vgl. Abb. 28). Dieses Verhalten gilt allgemein für sterisch gehinderte Biphenylderivate [346]. Abweichend hiervon bewirkt die Einführung der Methylgruppen sowohl bei den Radikalkationen VII-34 als auch den Dikationen VIII-34 eine bathochrome Verschiebung. Gleichzeitig erfolgt eine Strukturlöschung der Banden. Sterische Effekte dieser Art wurden z.B. für eine Reihe von Polymethinfarbstoffen und für Di-biphenylen-äthylen beschrieben [346]. Sie zeigen, daß bei den Radikalkationen VII und den Dikationen VIII der Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazoliny}-(1)]\text{-biphenyle}$ die beide Molekülhälften verknüpfende Bindung einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter besitzt, wie durch die im Reaktionsschema (99) angegebenen mesomeren Grenzstrukturen richtig wiedergegeben wird.



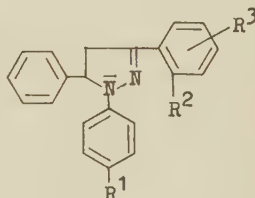
Bei den Messungen an der rotierenden Scheibe wurde auch für die meta-substituierten N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline eine von der Kreisfrequenz der Elektrode abhängige Erhöhung des Grenzstromes gefunden. Der Versuch, die Meßergebnisse nach der oben beschriebenen

Methode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten zu benutzen, scheiterte jedoch. Für jede der vermessenen Konzentrationen ergab sich ein anderer Kurvenverlauf. Auf ähnliche Schwierigkeiten stießen NELSON und ADAMS bei ihren Versuchen, die Dimerisierungsgeschwindigkeitskonstanten meta-substituierter Triphenylamine mit Hilfe der Chronoamperometrie zu bestimmen [198]. Offenbar wird durch die meta-Substituenten neben der Veränderung der elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Produkte auch der Mechanismus der Dimerisierung beeinflusst.

c) Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in 3-o-Hydroxyphenyl- Δ^2 -pyrazolinen

Einführung einer o-Hydroxygruppe in die 3-Arylgruppe positiviert das Halbstufenpotential um 50 bis 60 mV, wie aus dem Vergleich von I-1 mit I-22, von I-29 mit I-32 und von I-9 mit I-18 hervorgeht (vgl. Tab. 12).

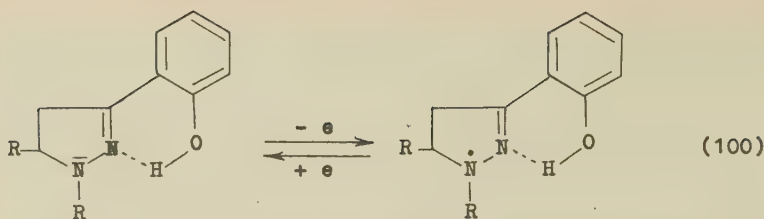
Tabelle 12 Anodische Halbstufenpotentiale einiger 3-o-Hydroxyphenyl- Δ^2 -pyrazoline und der entsprechenden Vergleichsverbindungen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	E _{1/2} [V] (GKE)	
				1. Stufe	2. Stufe
I-1	H	H	H	+0,82	+1,68
I-22	H	OH	H	+0,88	+1,25 ^{a)}
I-29	CH ₃	H	H	+0,75	+1,64
I-32	CH ₃	OH	H	+0,80	+1,20 ^{a)}
I-9	H	H	4-Cl	+0,86	+1,63
I-18	H	OH	5-Cl	+0,93	-

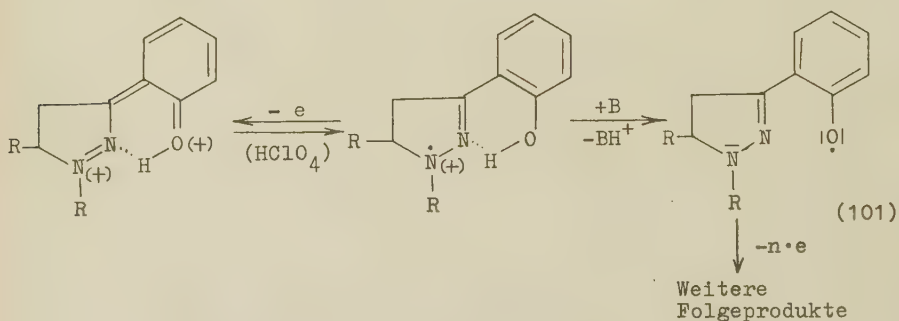
^{a)} Zusatz von 0,1 M $HClO_4$

Da die Hydroxygruppe durch ihren negativierenden Einfluß eine Verschiebung in entgegengesetzter Richtung hervorrufen sollte, kann dieser Effekt nur durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung erklärt werden.



Die Existenz dieser H-Brücke zum N-Atom 2 des Pyrazolins muß auch nach UV-spektroskopischen Ergebnissen angenommen werden [347]. Durch sie wird die Azomethingruppe positiviert, wodurch die Abgabe eines Elektrons vom benachbarten N-Atom 1 erschwert wird.

Neben der positiven Verschiebung der Oxydationshalbstufenpotentiale bewirkt die Hydroxygruppe weitere Veränderungen des anodischen Verhaltens im Vergleich zu den übrigen Pyrazolinen. So tritt im Polarogramm von 1-p-Tolyl-3-o-hydroxyphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-32 eine zweite langgestreckte etwa gleichhohe Stufe bei $E_{1/2} = +1,29$ V ($E_{3/4} - E_{1/4} = 200$ mV) auf, der ein irreversibler Peak im zyklischen Voltammogramm (Abb. 30, Kurve a) entspricht und die offenbar mit einer Deprotonierung der OH-Gruppe verknüpft ist. Eine entsprechende im Verhältnis zur ersten Stufe kleinere zweite Stufe wird auch bei der zur Dimerisierung befähigten Verbindung I-22 gefunden. In Anwesenheit von 0,1 mol/l HClO_4 wird auch diese Stufe ($E_{1/2} = +1,20$ V bei I-32) durch Verhinderung der Deprotonierung reversibel (Abb. 1, Kurve b).



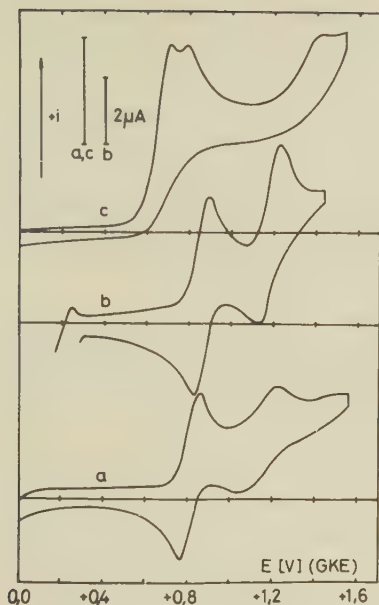


Abb. 30

Zyklische Voltammogramme ($dE/dt = 100 \text{ mV/s}$) von 1-p-Tolyl-3-o-hydroxyphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin ($c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril (Kurve a) sowie bei Zusatz von 0,1 M $HClO_4$ (Kurve b) bzw. von 0,1 M Pyridin (Kurve c).

Nach Zusatz von 0,1 mol/l Pyridin wird hingegen nur noch eine stark erhöhte Stufe bei +0,68 V beobachtet, der zwei nahe beieinander gelegene Maxima bei +0,71 und +0,79 V im zyklischen Voltammogramm entsprechen (Abb. 30, Kurve c). Offensichtlich tritt hier als Folge des ersten Oxydationsschrittes eine Deprotonierung der OH-Gruppe auf.

In 0,1 mol/l $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril spielt diese Deprotonierung nur eine untergeordnete Rolle. So wurde bei der potentiostatischen Coulometrie von I-32 im Grenzstrombereich der ersten anodischen Stufe eine Elektrizitätsmenge von 1,25 Faraday/mol bestimmt, wobei die für die primären Oxydationsprodukte VI typische grüne Farbe beobachtet wird.

5. Anodische Oxydation von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen zu Pyrazolen

Endprodukte der anodischen Oxydation von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen I in Acetonitril sind in Abhängigkeit vom Substituenten R^1 in para-Stellung der N-Arylgruppe entweder die grünen monomeren Radikalkationen VI ($R^1 \neq H$) oder die blauen Dikationen VIII der 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyle II ($R^1 = H$).

Die Bildung der als Oxydationsprodukte von Δ^2 -Pyrazolinen häufig beschriebenen Pyrazole (Literaturübersicht siehe [348] und Abschnitt III/1) bleibt in Acetonitril aus.

Eine Änderung dieses elektrochemischen Verhaltens erfolgt hingegen, wenn man die anodische Umsetzung in Anwesenheit einer Base vornimmt, wie die Ergebnisse der coulometrischen Untersuchungen bei kontrolliertem Potential in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril-Grundlösung unter Zusatz von 0,1 mol/l Pyridin zeigen (vgl. Tab. 13).

Tabelle 13 Einfluß von Pyridin ($c = 0,1$ mol/l) auf die zur vollständigen anodischen Umsetzung von 1,3-Diaryl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinen I in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril benötigte Elektrizitätsmenge Q.
Anodenpotential = $E_{1/2} + 150$ mV.

Verbindung	R ¹	R ²	E _{1/2} [V] (GKE)	Q [Faraday/mol]	
				ohne Pyridin	mit Pyridin
I-1	H	C ₆ H ₅	+0,82	1,98	2,08 - 2,23 3,05 [‡]
I-3	H	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	+0,73	1,86	2,84 [‡]
I-23	OCH ₃	C ₆ H ₅	+0,61	1,02	2,07
I-25	OCH ₃	p-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₅	+0,59	0,99	2,12
I-26	OCH ₃	CH=CH-C ₆ H ₅	+0,58	0,98	2,09
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	+0,75	1,04	1,92
I-33	CH ₃	p-C ₆ H ₄ -OCH ₃	+0,66	0,95	1,96
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,78	1,07	2,06
I-38	Cl	C ₆ H ₅	+0,87	0,95	2,14

[‡]Das Pyridin wurde zur Lösung der Dikationen VII zugesetzt.

Anstelle der für die Erzeugung der Radikalkationen VI bei der Oxydation von I-23 bis I-38 gemessenen 0,95 - 1,07 Faraday/mol wurden für die vollständige anodische Umsetzung im Grenzstrombereich der ersten Oxydationsstufe in Pyridin-haltiger Lösung Elektrizitätsmengen von 1,92 - 2,14 Faraday/mol benötigt. Als Produkte dieser Oxydationsreaktion wurden bei in präparativem Maßstab durchgeführten potentiostatischen Elektrolysen von I-23

und I-38 mit 82 bzw. 68 %iger Ausbeute die entsprechenden Pyrazole XVI-23 und XVI-38 isoliert (vgl. Tab. 14). Wie kinetische Untersuchungen an der rotierenden Scheibenelektrode, über die im nächsten Abschnitt berichtet wird, ergaben, läuft als geschwindigkeitsbestimmender Schritt dieser Reaktion die Eliminierung eines Protons am C-Atom 5 oder C-Atom 4 des Radikations VI ab. Das dabei gebildete Radikal XV geht in einem weiteren Oxydations- und Deprotonierungsschritt in XVI über. Die Pyrazole sind mit anodischen Halbstufenpotentialen zwischen 1,43 V (XVI-23) und 1,69 V (XVI-38) wesentlich schwerer oxydierbar als die entsprechenden Δ^2 -Pyrazoline (vgl. Tab. 13) und stellen somit stabile Endprodukte der Elektrolyse dar.

Die Oxydation des Radikals XV erfolgt nicht nur in der heterogenen Elektrodenreaktion, sondern zum großen Teil auch durch die Radikalkationen VI in homogener Phase. Versetzt man z.B. eine Lösung der 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-Radikalkationen VI-23 mit Pyridin, so wird die Ausgangsverbindung I-23 zu genau 50 % reproduziert, wie aus der voltammetrischen Verfolgung dieser Reaktion hervorgeht (Abb. 31).

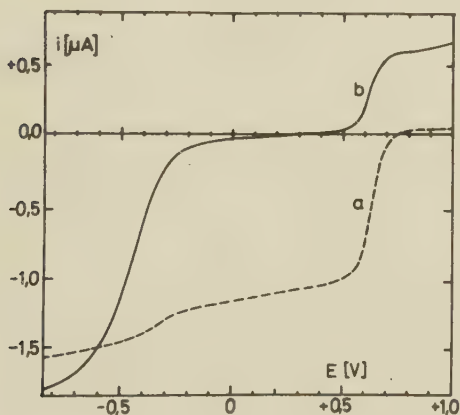
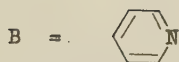
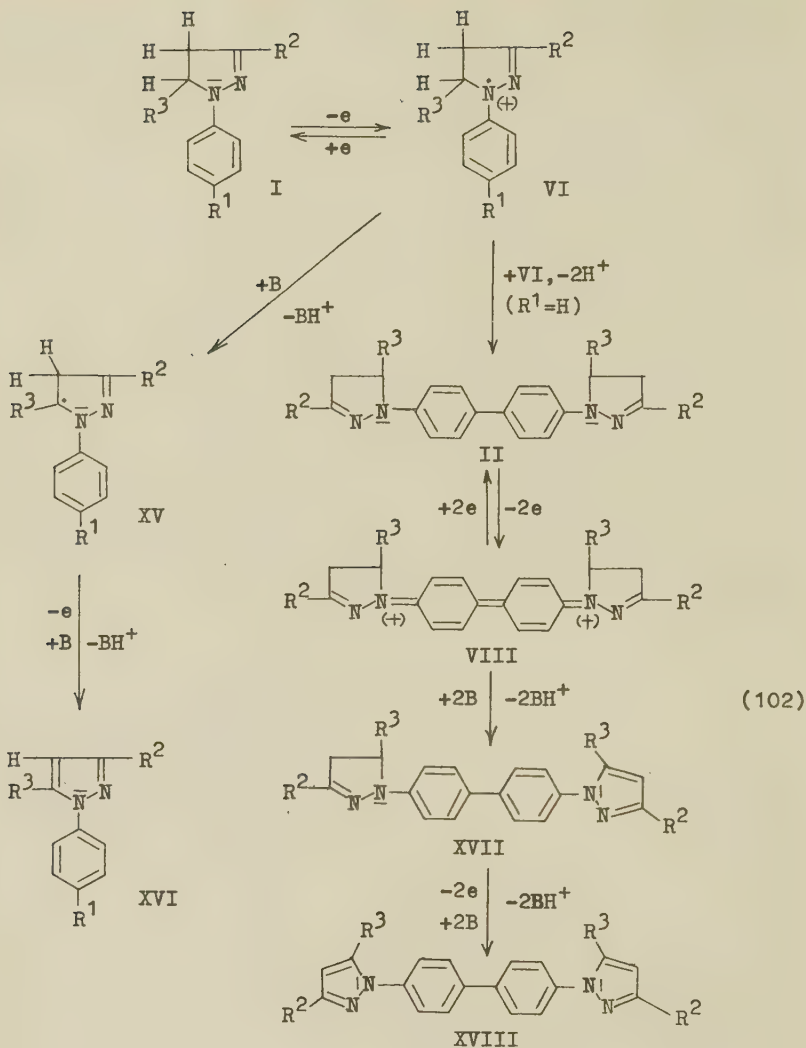


Abb. 31

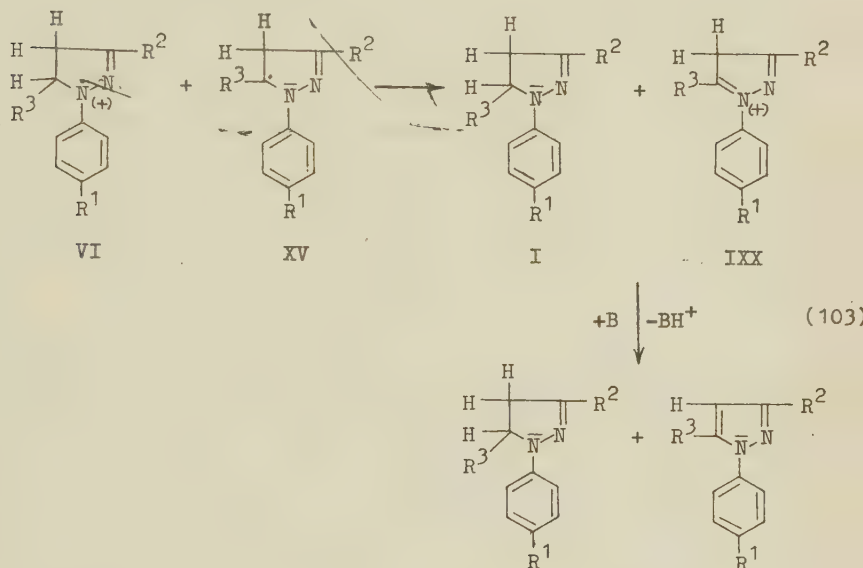
An der rotierenden Scheibenelektrode gemessene Voltammogramme der Radikalkationen VI-23 von 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve a, $c = 1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und der Produktlösung nach Zusatz von $1,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l Pyridin (Kurve b) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril.

Während vor dem Zusatz der Base bei +0,61 V die kathodische Stufe der Reduktion von VI-23 erscheint (Abb. 31, Kurve a), tritt nach der Reaktion beim gleichen Potential die anodische Stufe des Pyrazolins I-23 auf (Abb. 31, Kurve b), deren Grenz-



$R^2, R^3 = \text{Aryl}$; $R^1 = H, OCH_3, CH_3, C_6H_5, Cl, NO_2$

strom um die Hälfte erniedrigt ist. Das bei der Oxydation von XV gebildete 4-H-Pyrazoliumkation IXX wird durch die Base zum Pyrazol deprotoniert (Reaktionsschema 103).



Die irreversible kathodische Stufe der Produktlösung bei $-0,41 \text{ V}$ ist auf die Reduktion der Protonen an der Platinelektrode zurückzuführen.



Auch 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 läßt sich bei ausreichendem Pyridinüberschuß ($c = 2,0 \text{ mol/l}$) mit hoher Ausbeute in das Pyrazol umwandeln (vgl. Tab. 14). Als Konkurrenzreaktion tritt mit wachsender Konzentration an I-1 und sinkender Pyridinkonzentration jedoch die Dimerisierung zu II-1 zunehmend in Erscheinung. Dieses geht sowohl aus den oszilllopolarographischen Kurven $dE/dt = f(E)$ von I-1 ($c = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), in denen bei einer Pyridinkonzentration von $0,2 \text{ mol/l}$ die Einschnitte des Dimeren noch deutlich erkennbar sind, als auch aus der Produktanalyse der präparativen anodischen Umsetzung hervor. So ergab die Oxydation von $0,4 \text{ g}$ I-1 bei einer Konzentration der Base von $0,3$

mol/l neben XVI-1 mit 15 %iger Ausbeute ein schwerlösliches farblo-
ses Produkt mit einem Schmelzpunkt von 287-288 °C, bei dem es
sich nach Vergleich mit der durch Blei(IV)-acetat-Oxydation aus
II-1 erhaltenen Verbindung um 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl-pyrazolyl-
(1)]-biphenyl XVIII-1 handelte. Dieses Produkt XVIII-1 kann mit
84 %iger Ausbeute bei der Elektrolyse von I-1 erhalten werden,
wenn man das Pyridin erst nach vollständiger Umsetzung zu den
Dikationen VIII-1 des dimeren Pyrazolins hinzufügt und anschlie-
ßend die Oxydation bis zum Absinken des Stromes auf 1 % seines
Ausgangswertes fortsetzt. In Übereinstimmung mit dem Reaktions-
schema (102) wurden für diese Kopplung von anodischer Dimerisie-
rung und Dehydrierung etwa 3 Faraday/mol coulometrisch bestimmt
(vgl. Tab. 13). Analog reagieren auch anere 1-Phenyl-3,5-diaryl-
 Δ^2 -pyrazoline, wie am Beispiel der Verbindung I-3 deutlich
wird.

Tabelle 14 Produkte der elektrochemischen Oxydation von 1,3,5-
Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen in Pyridin-haltiger Lösung.
Reaktionsbedingungen s. Text.

Produkt	Ausbeute	Schmelzpunkt	Analyse [%]			ber./gef.
	[%]		C	H	N	
XVI-1	80	138 [284]	-	-	-	-
XVI-23	82	117-118,5	80,95	5,56	8,58	8,76
			80,98	5,67	8,76	
XVI-38	68	121-122	76,18	4,57	8,47	8,65
			76,03	4,44	8,65	
XVIII-1	84	287-288	85,40	5,12	9,49	9,88
			85,04	5,17	9,88	
XVIII-3	63	233-235	81,21	5,27	8,61	8,77
			81,14	5,14	8,77	

Bricht man die Elektrolyse von I-1 nach der Pyridinzugabe ab, so
kristallisiert mit 60 %iger Ausbeute eine in Benzol blaugrün
fluoreszierende Verbindung vom Schmelzpunkt 252-255 °C aus, de-
ren Analysenwerte praktisch mit denen von XVIII-1 übereinstim-
men, die sich jedoch bezüglich der Fluoreszenz- und Absorptions-
spektren deutlich von XVIII-1 und II-1 unterscheidet. Hierbei
handelt es sich um 4-[3,5-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoliny1-(1)]-4'-[3,5-
diphenyl-pyrazolyl-(1)]-biphenyl XVIII-1, das unter dem Einfluß
der Base durch Deprotonierung und intramolekulare Redoxreaktion

analog Reaktionsschema (103) aus VIII-1 entsteht.

Je nach der Pyridinkonzentration und dem Zeitpunkt der Zugabe lassen sich somit über das dimere Pyrazolin II hinaus drei weitere Produkte XVI, XVII und XVIII aus N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen in präparativem Maßstab elektrochemisch darstellen. Dieses Beispiel zeigt, daß die Richtung der Reaktion der Radikalkationen VI über strukturelle Faktoren hinaus entscheidend vom Reaktionsmedium abhängt.

Wie von CORBON, BARBEY, DUPRE und CAULLET, die gleichzeitig mit dieser Arbeit die elektrochemische Oxydation von 1,3,4,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-49 untersuchten, 1974 gezeigt wurde [349], läßt sich das dimere Pyrazol XVIII-49 mit hoher Ausbeute auch durch Elektrolyse von I-49 in Anwesenheit einer schwerlöslichen Base (Alkalicarbonat-Aufschlammung in Acetonitril) darstellen.

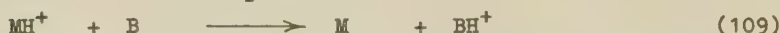
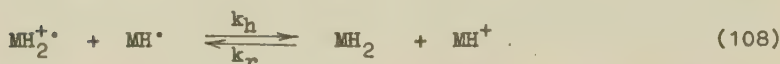
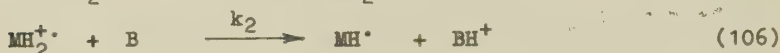
6. Kinetik der anodischen Pyrazolbildung und ^1H -NMR-Spektren einiger 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline [299]

Die anodische Dehydrierung des Pyrazolins verläuft nach einem ECE-Mechanismus, d.h., beide einelektronischen Oxydationsschritte sind durch eine Protonenübertragung vom Radikalkation VI auf das Pyridin getrennt (vgl. Reaktionsschema 102). Um weitere Angaben über den Mechanismus der anodischen Pyrazolbildung und über die Reaktivität der Radikalkationen VI in Abhängigkeit von Substituenten zu erhalten, wurde die Kinetik dieses ECE-Prozesses mit Hilfe der rotierenden Platin-Scheibenelektrode untersucht. Da die Geschwindigkeit der Deprotonierung von VI von der Acidität der Wasserstoffatome an den C-Atomen 4 oder 5 des Pyrazolinringes abhängt, sollte ein Zusammenhang zu den aus den ^1H -NMR-Spektren hervorgehenden Werten für die chemische Verschiebung dieser Atome bestehen.

a) Deprotonierungs-Geschwindigkeitskonstanten der Δ^2 -Pyrazolin-Radikalkationen

Bei der voltammetrischen Untersuchung der 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$ werden, wie oben gezeigt wurde, gut ausgebildete Stufen bei $E_{1/2} = +0,58$ bis $+1,19$ V erhalten. Die Grenzströme dieser Stufen sind in Übereinstimmung mit der LEVIČ-Gleichung der Konzentration c und der Quadratwurzel aus der Kreisfrequenz $\omega^{1/2}$ proportional, wenn die Dimerisierung durch

Blockierung der para-Stellung der N-Arylgruppe verhindert wird. Zusatz von Pyridin bewirkt eine Erhöhung dieser Stufen, die von der Pyridinkonzentration, der Struktur des jeweiligen Pyrazolins sowie der Kreisfrequenz der Elektrode abhängt. Als Ursache hierfür muß die nach folgendem ECE-Mechanismus ablaufende anodische Pyrazolbildung angesehen werden (Reaktionen 105 bis 109).



MH_2 = Pyrazolin, M = Pyrazol, B = Pyridin

Der Beitrag des Elektrodenprozesses (107) bzw. der Reaktionsfolge (108) - (105) zum voltammetrischen Grenzstrom i_g wird somit durch die Geschwindigkeit der Deprotonierung (106) von MH_2^+ bestimmt, die bei genügend großem Überschuß an Pyridin einem Gesetz pseudo-1.Ordnung folgen sollte.

Wie für den Dimerisierungsmechanismus (Abschnitt III/2) existieren auch für den ECE-Prozeß 1. Ordnung quantitative Zusammenhänge zwischen der Kreisfrequenz der Elektrode w , dem Grenzstrom i_g und der Geschwindigkeitskonstante k_1 [309,329,330], die bereits mehrfach zur Bestimmung von k_1 benutzt wurden [350,351]. Als vorteilhaft erwies sich auch für diese Untersuchung die Anwendung der von FELDBERG durch Digitalsimulation berechneten Arbeitskurven [309,331], in denen die scheinbare Elektronenzahl n_s als Funktion der Größen k_1 , w , D und ν aufgetragen ist (D = Diffusionskoeffizient von MH_2 , ν = kinematische Viskosität, vgl. Abb. 32).

$$n_s = f(\lg k_1 \cdot D^{-1/3} \cdot w^{-1} \cdot \nu^{1/3}) \quad (110)$$

Die scheinbare Elektronenzahl n_s wurde nach Gl.(89) aus dem Quotienten der Grenzströme bei Pyridinzusatz (k_1) und in Abwesenheit der Base ($k_1 = 0$) berechnet.

$$n_s = i_g \cdot w^{-1/2} / (i_g \cdot w^{-1/2})_{k_1=0} \quad (89)$$

Die für die Berechnung von k_1 außerdem erforderlichen Diffusionskoeffizienten der Pyrazoline wurden mit Hilfe der LEVIČ-Beziehung ebenfalls aus $(i_g \cdot w^{-1/2})_{k_1=0}$ erhalten. Zur Ermittlung von k_1 wurden die nach Gleichung (89) für drei verschiedene Konzentrationen bestimmten n_s -Werte gegen $\lg w^{-1}$ aufgetragen. Wie für die Bestimmung von k_2 (Abschnitt III/2) wurde diese Darstellung gegen die darunterliegenden Arbeitskurven in Abszissenrichtung solange verschoben, bis eine optimale Übereinstimmung erreicht war. Dieses ist in Abb. 32 am Beispiel des 1-p-Tolyl-3-phenyl-5-p-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolins I-30 wiedergegeben.

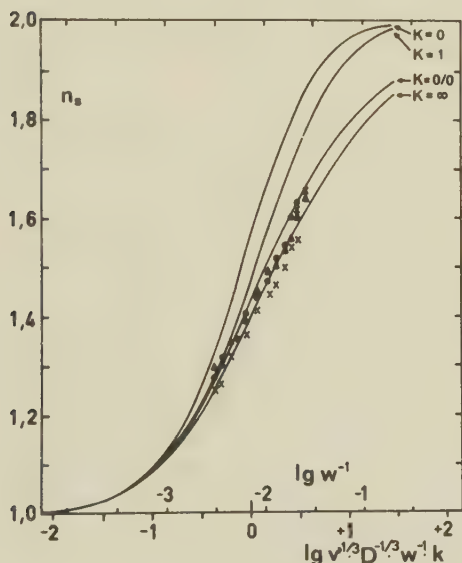


Abb. 32

An der rotierenden Scheibenelektrode erhaltene Meßwerte für 1-p-Tolyl-3-phenyl-5-p-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-30 ($\bullet$ $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $\times$ $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\blacktriangle$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /0,1 M Pyridin/ Acetonitril bei 25 °C und Arbeitskurven nach FELDBERG [309] für den ECE-Mechanismus 1. Ordnung.

Aus der Auftragung geht hervor, daß die n_s -Werte in Übereinstimmung mit einem ECE-Mechanismus 1. Ordnung unabhängig von der Konzentration an Pyrazolin sind. Weiterhin wurde für alle Beispiele mit Ausnahme von 1-p-Anisyl-3-styryl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-26 gefunden, daß von den vier möglichen Arbeitskurven, die sich durch die Lage des homogenen Redoxgleichgewichtes (108) unterscheiden, die für $K = \infty$ berechnete Kurve durch die Meßwerte am besten erfüllt wird.

$$K = \frac{k_h}{k_r} = \frac{[MH_2] \cdot [MH^+]}{[MH_2^+ \cdot] \cdot [MH \cdot]} \quad (108a)$$

Eine eindeutige Unterscheidung von der Kurve $K = 0/0$ ($k_h = 0$ und $k_r = 0$) ist jedoch nicht möglich. Die für I-26 erhaltenen Meßwerte werden besser durch die Kurve $K = 0$ beschrieben. Die Ursache für das abweichende Verhalten dieser Verbindung ist bisher ungeklärt.

Durch Vergleich der Abszisse der Arbeitskurven mit der der Meßwertdarstellung erhält man für die Verbindung I-30 (Abb. 32):

$$\lg k_1 \cdot D^{-1/3} \cdot w^{-1} \cdot \nu^{1/3} = 0, \text{ wenn } \lg w^{-1} = -2,14.$$

Mit $\nu = 4,41 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $D = 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt sich:

$$k_1 = 22,3 \text{ s}^{-1}$$

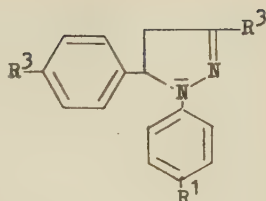
Die nach dieser Methode für die 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline I-23 bis I-40 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sowie die Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

Die sowohl anhand der Abb. 32 als auch aus den relativ niedrigen Werten für die Standardabweichung s (vgl. Tab. 15) ersichtliche gute Übereinstimmung zwischen Meßwerten und Arbeitskurve zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_1 für die Diskussion von Substituenteneffekten geeignet sind. Abweichungen einzelner Meßpunkte sind vor allem durch den nach Pyridinzugabe etwas erhöhten Grundstrom sowie durch eine in einigen Fällen beobachtete langsame Elektrodenbedeckung, die eine häufige mechanische Reinigung der Elektrode erforderte, bedingt. Der Vergleich der Standardabweichungen zeigt (vgl. Tab. 15), daß sich solche Meßfehler besonders stark bei hohem oder niedrigem k_1 bemerkbar machen (Verbindung I-25 oder I-40), während die Konstanten, die sich aus Meßwerten im stark ansteigenden Teil der Arbeitskurve ergeben ($n_g = 1,25$ bis $1,65$), wesentlich weniger beeinflusst werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 sollten entsprechend der Gleichung (111) von der Pyridinkonzentration abhängen.

$$k_1 = k_2 \cdot [B] \quad (111)$$

Zur Prüfung dieses Zusammenhanges wurde k_1 am Beispiel des 1-p-Tolyl-3-phenyl-5-p-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolins I-31 bei drei verschiedenen Pyridinkonzentrationen gemessen (vgl. Tab. 16).

Tabelle 15 Halbstufenpotentiale, Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung der Deprotonierung der Radikalkationen von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /0,1 M Pyridin/Acetonitril bei 25 °C.



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	E _{1/2} [V] (GKE)	D · 10 ⁵ [cm ² /s]	lg k ₁	k ₁ ⁻¹ [s ⁻¹]	s ^{a)}
I-25	CH ₃ O	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	+0,59	1,56	0,16	1,44	0,14
I-23	CH ₃ O	C ₆ H ₅	H	+0,61	1,62	0,39	2,45	0,13
I-24	CH ₃ O	C ₆ H ₅	Br	+0,62	1,61	0,55	3,55	0,07
I-26	CH ₃ O	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	+0,58	1,54	0,67	4,68	0,12
I-27	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ O	+0,74	1,64	1,15	14,1	0,07
I-28	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	+0,74	1,74	1,20	15,8	0,06
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	H	+0,75	1,67	1,24	17,4	0,12
I-30	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	+0,76	1,74	1,34	22,0	0,06
I-31	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	+0,76	1,64	1,41	25,7	0,08
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0,78	1,51	1,23	17,0	0,08
I-38	Cl	C ₆ H ₅	H	+0,88	1,67	2,09	124	0,11
I-40	O ₂ N	C ₆ H ₅	H	+1,19	1,60	2,69	486	0,17

a) Die Standardabweichung s wurde wie folgt berechnet:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (\Delta z)^2}{n - 1}}$$

$\Delta s = \Delta \lg k_1 \cdot v^{1/3} \cdot D^{-1/3} \cdot w^{-1}$ stellt hierbei die Abweichung der einzelnen Meßpunkte von der eingezeichneten Arbeitskurve in Abszissenrichtung dar.

n ist die Gesamtzahl der Meßwerte .

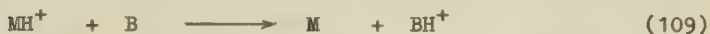
Tabelle 16 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_1 von der Pyridinkonzentration für 1-p-Tolyl-3-phenyl-5-p-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolin in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril bei 25 °C

Pyridinkonz. [mol/l]	lg k_1	k_1 [s ⁻¹]	k_2 [1/mol·s]
1,0	1,84	69,0	69
0,1	1,41	25,7	257
0,01	0,89	7,8	780

Aus den Werten geht hervor, daß die Deprotonierungsgeschwindigkeit zwischen $c_B = 10^{-2}$ und 1,0 mol/l nicht der Basenkonzentration proportional ist, sondern langsamer ansteigt. Ähnliche Ergebnisse wurden von SVANHOLM und PARKER bei der anodischen Pyridinierung von 9,10-Diphenylantracen beobachtet [351]. Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion k_2 ist bei $c_B = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l um annähernd das Zehnfache höher als für $c_B = 2,5 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Eine eindeutige Erklärung für diese Abweichung von (111) konnte bisher nicht gefunden werden. Die Annahme eines konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten f_B zwischen ca. 0,1 und 1,0 für das Pyridin trifft bei der konstanten Leitelektrolytkonzentration nicht zu.

Die Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei den weniger reaktiven Radikalkationen der 1-p-Anisylverbindungen I-23 bis I-26 bereits in einem Bereich, der bei Erniedrigung der Basenkonzentration mit einer einfachen spektroskopischen Methode erfaßbar ist. Zur Bestätigung und Ergänzung der an der rotierenden Scheibenelektrode erhaltenen Ergebnisse wurden daher weitere kinetische Untersuchungen am 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 in Angriff genommen. Die Konzentration der Radikalkationen VI-23, die durch potentiostatische Oxydation erzeugt wurden, wurde hierbei nach Zugabe der Base und nach der notwendigen Mischzeit durch Extinktionsmessungen beim intensivsten Absorptionsmaximum von VI-23 (663 nm) in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Der relativ hohe Extinktionskoeffizient von $1,55 \cdot 10^4$ ermöglichte es, die Messungen bei sehr niedriger Ausgangskonzentration an VI-23 ($c^0 = 5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) vorzunehmen, so daß auch bei den gewählten Pyridinkonzentrationen von $7,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l bis $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l ein ausreichender Überschuß an Base vorlag.

Im Unterschied zur elektrochemischen Messung erfolgt hier die Oxydation von $MH^{\bullet}$ ausschließlich durch die Radikalkationen $MH_2^{+\bullet}$ (Reaktion 108), so daß insgesamt die Reaktionsfolge (106)-(108)-(109) betrachtet werden muß (vgl. auch Reaktionsschema 103).



Unter der Annahme, daß (108) sehr viel schneller abläuft als (106) gilt:

$$-\frac{d[MH_2^{+\bullet}]}{dt} = 2 k_2 \cdot [MH_2^{+\bullet}] \cdot [B] \quad (112)$$

bzw. unter Bedingungen pseudo-1. Ordnung

$$-\frac{d[MH_2^{+\bullet}]}{dt} = k_1' \cdot [MH_2^{+\bullet}] \quad (113)$$

Der Faktor 2 in (112) ergibt sich daraus, daß in der Reaktionsfolge (106)-(108) zwei Radikationen pro Deprotonierungsprozeß verbraucht werden.

Die Auswertung der ersten Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Versuche bestätigte den Mechanismus pseudo-1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1' , die Mittelwerte von jeweils 4 bis 6 Messungen darstellen, und die daraus mit (112) berechneten Konstanten k_2 sind in Tabelle 17 aufgeführt.

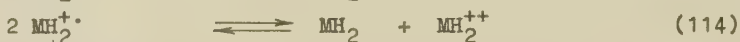
Tabelle 17 Spektroskopisch bestimmte Geschwindigkeitskonstanten k_1' und k_2 der Deprotonierung der Radikalkationen von 1-p-Afäisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 pyrazolin durch Pyridin in Acetonitril bei 25 °C.

c_B [mol/l]	k_1' [s ⁻¹]	k_2 [l/mol.s]
$1,00 \cdot 10^{-3}$	$0,086 \pm 0,008$	43
$2,50 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \pm 0,02$	32
$3,75 \cdot 10^{-3}$	$0,19 \pm 0,03$	25
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \pm 0,02$	31
$7,50 \cdot 10^{-3}$	$0,46 \pm 0,08$	31
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \pm 0,05$	29
$1,00 \cdot 10^{-1} a)$	4,90	24,5

a) an der rotierenden Scheibenelektrode gemessen, vgl. Tab. 15

Die Werte zeigen, daß die beiden verwendeten Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse liefern und daß k_2 für I-23 im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-3} mol/l nur geringfügig mit sinkender Basenkonzentration ansteigt.

Im Zusammenhang mit der zweielektronischen Oxydation organischer Verbindungen in aprotischem Medium wird neben dem ECE-Mechanismus (Reaktionsfolge (105)-(106)-(107)) und dem "Halb-Regenerations-Mechanismus (105)-(106)-(108), der zuerst von SIODA [352] vorgeschlagen wurde, in der Literatur weiterhin ein Disproportionierungs-Mechanismus diskutiert [353]. Übertragen auf die hier untersuchte Reaktion wird dieser durch die Folge (105)-(114)-(115) wiedergegeben.



ADAM und JOSLIN halten im Ergebnis ihrer Untersuchungen zur anodischen Oxydation von 1-Phenyl-3-pyrazolidinon im stark alkalischen Medium weiterhin eine geschwindigkeitsbestimmende Disproportionierung (116) der im vorgelagerten Deprotonierungsgleichgewicht (106) entstehenden Radikale für möglich [354].



Die beiden letztgenannten Mechanismen sollten jedoch 2. Ordnung in Bezug auf die Radikalkonzentration sein, während die hier beschriebenen Ergebnisse (s.o.) wie auch eine spektroskopische Untersuchung zur anodischen Pyridinierung von 9,10-Diphenyl-anthracen [355] eindeutig einen Mechanismus 1. Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration beweisen. Für eine geschwindigkeitsbestimmende Deprotonierung von MH_2 spricht darüber hinaus auch der polare Substituenteneinfluß auf k_1 , der anhand einer linearen Freie-Enthalpie-Beziehung im Abschnitt III/6c diskutiert wird.

b) Ergebnisse der ^1H -NMR-Messungen

^1H -NMR-Messungen an Δ^2 -Pyrazolinen wurden vor allem zur Klärung stereochemischer Fragestellungen schon mehrfach durchgeführt [284, 356-360]. Die in diesem Abschnitt beschriebenen 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline I-23 bis I-40 zeigen im Erwartungsbereich aroma-

tischer Protonensignale zumeist Teilspektren höherer Ordnung, die für die vorliegende Fragestellung ebenso wie die Signale weiterer Substituenten ohne Bedeutung sind. Die allein interessierenden Protonen des Pyrazolinringes bilden ein ABX-Spinsystem, dessen zugehörige Quadrupletts sich deutlich aus den Spektren abheben ($\delta_{H-A} = 2,94 - 3,20$ ppm; $\delta_{H-B} = 3,68 - 3,94$ ppm; $\delta_{H-X} = 5,11 - 5,41$ ppm) und durch Spektrenanalyse 1. Ordnung auswerten lassen. Abb. 33 zeigt die spektralen Verhältnisse für das ABX-Teilspektrum am Beispiel der Verbindung I-k.

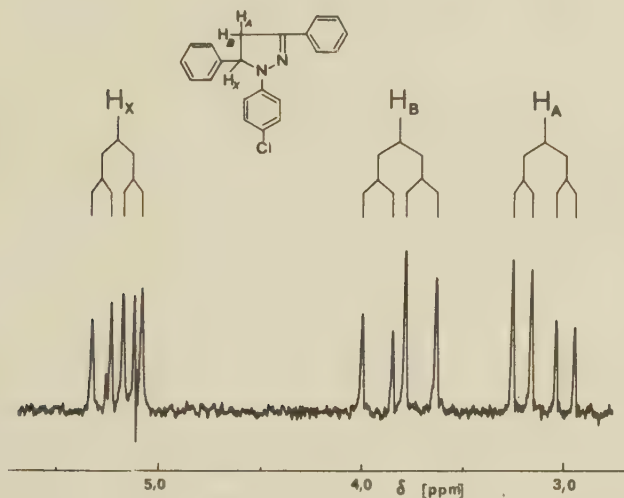
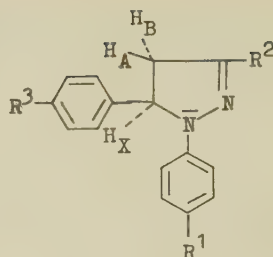


Abb. 33 ABX-NMR-Teilspektrum von 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin in $CDCl_3$.

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten sind in der Tabelle 18 wiedergegeben.

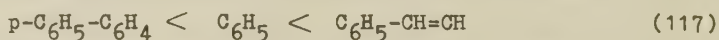
Die Werte für die chemischen Verschiebungen der Protonen H_A , H_B und H_X werden unter der Voraussetzung gleicher Lösungsverhältnisse einerseits durch Ringstrom- bzw. Anisotropieeffekte der benachbarten aromatischen Gruppen und andererseits durch elektronische Einflüsse der an diesen Gruppen befindlichen Substituenten bestimmt. Mit Ausnahme der Verbindung I-31 sollten sich Einflüsse der ersten Art bei allen untersuchten Verbindungen gleichermaßen auswirken.

Tabelle 18 Chemische Verschiebungen δ (in ppm) und Kopplungskonstanten J (in Hz) von 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen.



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	Chemische Verschiebungen			Kopplungskonstanten		
				δ_{HA}	δ_{HB}	δ_{HX}	J _{AB}	J _{AX}	J _{BX}
I-25	CH ₃ O	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	H	3,09	3,82	5,19	16,6	8,4	11,8
I-23	CH ₃ O	C ₆ H ₅	H	3,04	3,77	5,14	17,0	8,5	11,8
I-24	CH ₃ O	C ₆ H ₅	Br	3,02	3,79	5,11	17,2	8,3	11,8
I-26	CH ₃ O	C ₆ H ₅ -CH=CH	H	2,94	3,68	5,16	16,4	8,0	11,8
I-27	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃ O	3,03	3,76	5,17	16,9	8,0	11,8
I-28	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	3,03	3,77	5,18	16,8	7,9	12,0
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	H	3,06	3,80	5,22	17,0	7,9	12,1
I-30	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	3,02	3,79	5,19	17,0	7,8	12,0
I-31	CH ₃	C ₆ H ₅	Br	3,01	3,79	5,17	17,0	7,7	12,2
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	3,07	3,81	5,28	17,1	7,3	11,9
I-38	Cl	C ₆ H ₅	H	3,09	3,82	5,21	17,2	7,2	11,9
I-40	NO ₂	C ₆ H ₅	H	3,20	3,94	5,41	17,3	5,9	11,7

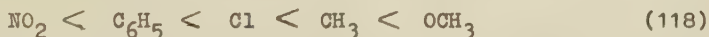
Variation der Substituenten R² verändert vor allem die Lage der Protonensignale am benachbarten C-Atom 4 ($\Delta \delta_{HA} = 0,15$ ppm; $\Delta \delta_{HB} = 0,14$ ppm), während sich δ_{HX} nur wenig ändert ($\Delta \delta_{HX} = 0,05$ ppm). Hierbei wächst δ_{HA} bzw. δ_{HB} in Abhängigkeit von R² in folgender Reihenfolge (vgl. Verbindungen I-23, I-25 und I-26):



Sehr wenig werden die δ -Werte durch Substituenten R³ an der 5-ständigen Phenylgruppe beeinflusst, wie der Vergleich der Verbin-

dungen I-27 bis I-31 zeigt ($\Delta \delta = 0,05$ ppm). Eine ähnliche Unempfindlichkeit gegen Veränderungen von R^3 wurde auch bei den UV-spektren und den elektrochemischen Eigenschaften gefunden. Offensichtlich wird die Elektronendichte bei H_X nur unwesentlich durch elektronische Effekte der Gruppe R^3 beeinflusst.

Die verschiedenartige Substitution in der para-Stellung der N-Phenylgruppe hat in den Signallagen für H_A , H_B und H_X die auffallendsten chemischen Verschiebungsdifferenzen zur Folge ($\Delta \delta_{HA} = 0,16$ ppm, $\Delta \delta_{HB} = 0,17$ ppm und $\Delta \delta_{HX} = 0,27$ ppm). Aus den Werten für δ_{HA} , δ_{HB} und δ_{HX} geht hervor, daß unter dem Einfluß von R^1 die Elektronendichte des Pyrazolinringes in folgender Reihenfolge steigt (vgl. Verb. I-23, I-29, I-31, I-38 und I-40):



Dieses wirkt sich auf das zum Stickstoffatom 1 benachbarte C-Atom 5 stärker aus als auf das C-Atom 4. Der nach Reihe (118) vermutete geringere Elektronenzug des Chlors gegenüber der Phenylgruppe entspricht jedoch nicht den HAMMETT-Konstanten und den elektrochemischen Ergebnissen und ist offenbar für das NMR-Spektrum spezifisch.

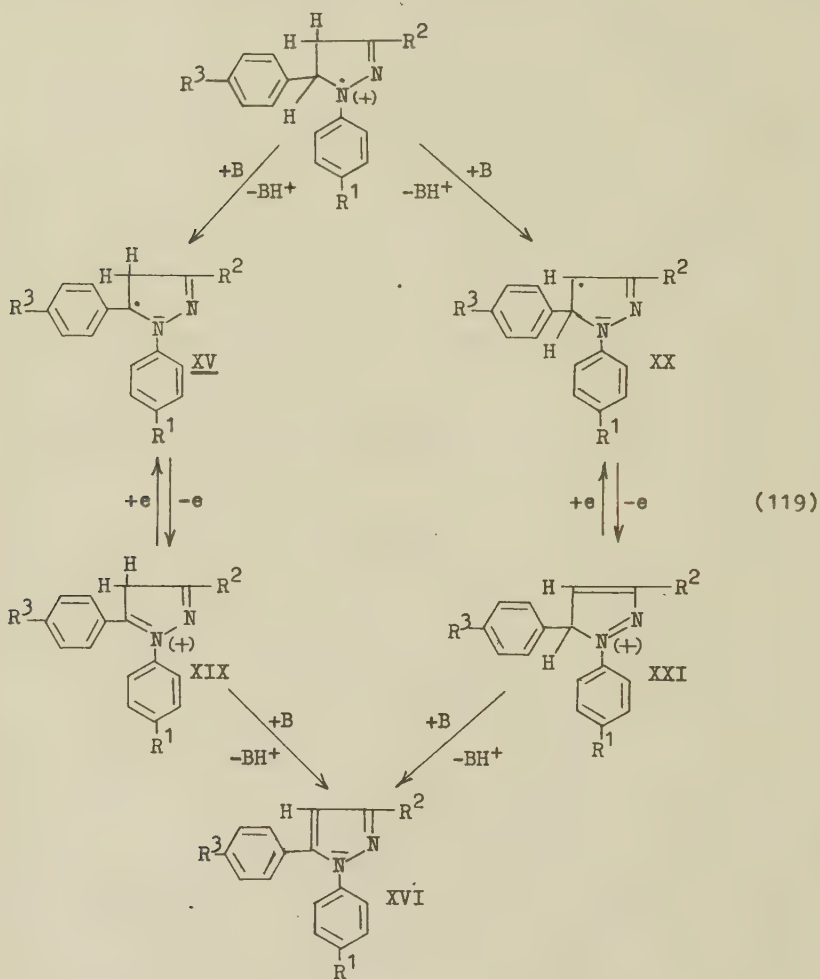
Während die Kopplungskonstanten J_{AB} und J_{AX} nur wenig von der Art der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 abhängen, wird die Wechselwirkung zwischen den trans-ständigen Protonen H_A und H_X mit sinkender Elektronendichte von I-23 ($J_{AX} = 8,5$) bis I-40 ($J_{AX} = 5,9$) erheblich vermindert. Ein ähnlicher Einfluß des Substituenten am Stickstoffatom 1 wurde von MARZIN u.a. auch für eine Reihe von N-Acyl-, N-Aryl- und N-Alkyl- Δ^2 -pyrazolinen gefunden und auf die unterschiedliche Elektronegativität des N-Atoms 1 zurückgeführt [358,359]. Nach HASSNER und MICHELSON sinkt J_{AX} in gleicher Weise mit zunehmender Polarität von Gruppierungen am C-Atom 4 [356].

Für eine Beschreibung des Substituenteneinflusses auf Deprotonierungsvorgänge in 4- bzw. 5-Position des Pyrazolinringes ist somit neben den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Protonen auch die Kopplungskonstante der trans-ständigen H-Atome J_{AX} geeignet.

c) Zusammenhänge zwischen Deprotonierungs-Geschwindigkeitskonstanten, voltammetrischen Halbstufenpotentialen und ^1H -NMR-Daten

Wie oben gezeigt wurde, ist der geschwindigkeitsbestimmende

Schritt der anodischen Pyrazolbildung die Deprotonierung des Pyrazolin-Radikalkations VI (vgl. Reaktionsschema 119).



Da das N-Atom 1 in VI das Zentrum der positiven Ladung darstellt, sollte der Angriff der Base hierbei bevorzugt am benachbarten Kohlenstoffatom 5 erfolgen, jedoch ist auch eine Reaktion in der Position 4 nicht ausgeschlossen, wie Untersuchungen an 5,5-disubstituierten Δ^2 -Pyrazolinen beweisen (siehe Abschnitt III/7).

Wie die Geschwindigkeitskonstanten k_1 zeigen (vgl. Tab. 15), verläuft dieser Teilschritt um so schneller, je mehr die positive Ladungsdichte im Pyrazolinring und damit die Acidität der H-Atome unter dem Einfluß von Substituenten erhöht wird. Einen besonders großen Effekt besitzt hierbei die Gruppe R^1 , die beim Übergang von OCH_3 (I-23, $k_1 = 2,45 \text{ s}^{-1}$) nach NO_2 (I-40, $k_1 = 486 \text{ s}^{-1}$) eine Beschleunigung um mehr als zwei Größenordnungen bewirkt.

In der Reihe der Verbindungen I-27 bis I-31 steigt k_1 hingegen mit zunehmendem Elektronenzug von R^3 nur relativ wenig. Hieraus geht hervor, daß die Ladungsdichte am Stickstoffatom 1 des radikalionischen Π -Elektronensystems wesentlich empfindlicher gegenüber Veränderungen von R^1 ist als die des C-Atoms 1 in der ungeladenen 5-Phenylgruppe gegenüber R^3 .

Im Abschnitt III/2 wurde für die anodische Dimerisierung einer Reihe von 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen gefunden, daß die Oxydationshalbstufenpotentiale sehr gut als Maß für die Reaktivität der Radikalkationen VI geeignet sind. Abb. 34 und Gl. (120) zeigen, daß eine analoge lineare Freie-Enthalpie-Beziehung auch für die anodische Pyrazolbildung gilt.

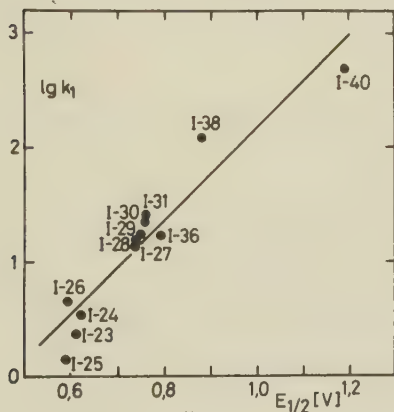


Abb. 34

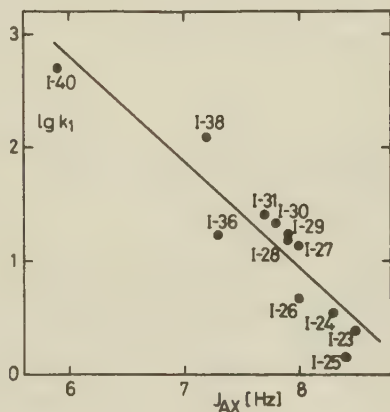


Abb. 35

Abb. 34 Abhängigkeit des Logarithmus der Deprotonierungs-Geschwindigkeitskonstante k_1 von den anodischen Halbstufenpotentialen einiger 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/0,1$ M Pyridin/Acetonitril bei 25°C.

Abb. 35 Korrelation des Logarithmus der Deprotonierungs-Geschwindigkeitskonstante k_1 mit den ^1H -NMR-Kopplungskonstanten J_{AX} für einige 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazoline.

$$\lg k_1 = 4,06 \cdot E_{1/2} - 1,87 \quad (120)$$

$$r = 0,95; \quad s = 0,23$$

Entsprechend dieser Beziehung (120) wird die Acidität der reagierenden C-H-Bindung in den Radikalkationen um so mehr erhöht, je mehr Energie für deren Bildung aufgewendet werden muß, d.h., je positiver $E_{1/2}$ ist.

Während die Lage des Halbstufenpotentials wie die Geschwindigkeitskonstante k_1 von der Elektronenverteilung im Radikalkation abhängt, sind die im vorigen Abschnitt behandelten NMR-Daten eine Eigenschaft der neutralen Moleküle. Der erwartete Zusammenhang zwischen $\lg k_1$ und δ_{HX} ist daher auch nur qualitativ sichtbar (vgl. Tab. 15 und 18).

Etwas deutlicher ist eine Beziehung zwischen der Kopplungskonstante J_{AX} und $\lg k_1$ zu erkennen (Abb. 35 und Gl.(121)).

$$\lg k_1 = -0,94 J_{AX} + 8,42 \quad (121)$$

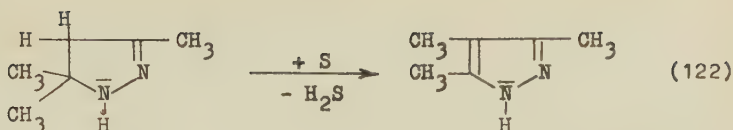
$$r = 0,925; \quad s = 0,281$$

Aus beiden Gegenüberstellungen geht jedoch eindeutig hervor, daß die durch Substituenten bedingte Aciditätsabstufung der C-H-Bindungen der Radikationen VI bereits in den Ausgangsverbindungen I vorhanden ist.

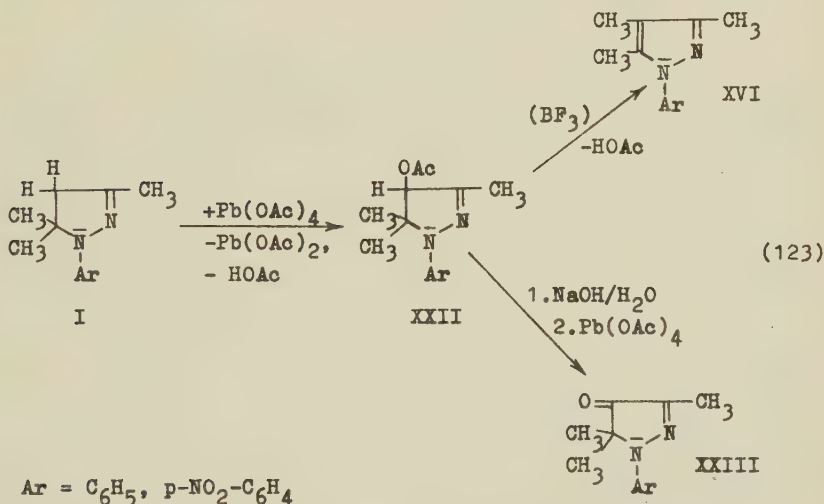
7. Anodische Umlagerung und Pyridinierung 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline [300]

Die anodische Pyrazolbildung nach dem Mechanismus (119) setzt voraus, daß sich an den C-Atomen 4 und 5 des Pyrazolringes mindestens je ein Wasserstoffatom befindet. Im Abschnitt III/2 wurde jedoch bereits gezeigt, daß auch 1,3,5-Triphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-45 in Anwesenheit von Basen über die Dimerisierung hinaus einer weiteren irreversiblen anodischen Oxydation unterliegt.

Über die chemische Oxydation 5,5-disubstituierter Δ^2 -Pyrazoline ist bisher wenig bekannt. GRANDBERG und KOST [361] isolierten als Produkt der Dehydrierung von 3,5,5-Trimethyl- Δ^2 -pyrazolin mit Schwefel 3,4,5-Trimethyl-pyrazol.



Umgelagerte Pyrazole wurden auch von GLADSTONE und NORMAN [283] bei der Umsetzung von N-Aryl-3,5,5-trimethyl- Δ^2 -pyrazolin mit Blei(IV)-acetat in Methylenchlorid und anschließende Behandlung der acetoxylierten Zwischenverbindung XXII mit BF_3 erhalten. Hydrolyse von XXII mit Natronlauge und erneute Oxydation der entstehenden Hydrokxyverbindung mit Blei(IV)-acetat lieferte hingegen das N-Aryl-3,5,5-trimethyl- Δ^2 -pyrazolin-4-on XXIII.



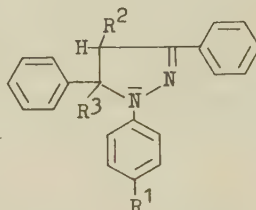
Die Untersuchung des anodischen Verhaltens 5,5-disubstituierter Δ^2 -Pyrazoline läßt somit weitere interessante Elektrodenprozesse erwarten.

a) Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen

Zur Aufklärung des elektrochemischen Verhaltens 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 pyrazoline wurden 1,3,5-Triphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-45, 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46, 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-47 und 1-p-Tolyl-3,5,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-48 mit Hilfe der Voltammetrie und der Oszillogpolarographie an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode,

der zyklischen Voltammetrie sowie der potentiostatischen Coulometrie untersucht. 1,3,4,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-49 und 1-p-Tolyl-3,4,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-50 wurden zu Vergleichszwecken in die Versuche einbezogen. Die Ergebnisse der voltammetrischen und coulometrischen Messungen sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19 Halbstufenpotentiale der ersten anodischen Stufe und Ergebnisse der coulometrischen Messungen für einige N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	E _{1/2} [V] (GKE)	Coulometrie [Faraday/mol]		Zusätzl. stufe bei Pyridin- zugabe
					ohne Pyridin	0,1 mol/l Pyridin	
I-45	H	H	CH ₃	+0,83	1,94	2,11 2,87a)	+
I-46	CH ₃	H	CH ₃	+0,74	1,05	1,97	+
I-47	H	H	C ₆ H ₅	+0,90	1,92	2,17 2,84a)	-
I-48	CH ₃	H	C ₆ H ₅	+0,82	1,05	2,10	-
I-49 ^{b)}	H	C ₆ H ₅	H	+0,91	1,89	2,09 2,91	-
I-50	CH ₃	C ₆ H ₅	H	+0,83	0,93	1,90	-

a) Das Pyridin wurde erst nach Oxydation zu den Dikationen des dimeren Pyrazolins zugesetzt.

b) Vgl. auch Literaturzitat [349].

Abgesehen von einer sterisch bedingten positiven Verschiebung der Halbstufenpotentiale verhalten sich diese Verbindungen in Acetonitril völlig analog den 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen (vgl. Abschnitt III/4a).

Eine wesentliche Veränderung der voltammetrischen Kurven erfolgt bei Zusatz von Pyridin zur Leitelektrolytlösung. Abb. 36 zeigt dieses am Beispiel des 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolins I-46. Diese Verbindung wurde für eine gründlichere Untersuchung ausgewählt, da ihr elektrochemisches Verhalten nicht durch Dimerisierung weiter kompliziert wird.

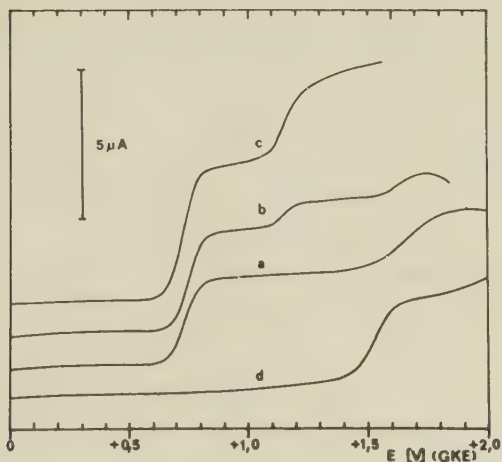


Abb. 36

Voltammogramme von 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46 ($c = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ / Acetonitril ohne Pyridinzusatz (Kurve a) sowie bei den Pyridinkonzentrationen 0,01 mol/l (Kurve b) und 0,1 mol/l (Kurve c) und von 1-p-Tolyl-3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazol XVI-46 (Kurve d).

Mit zunehmender Pyridinkonzentration steigt der Grenzstrom der Stufe bei +0,74 V beträchtlich an. Gleichzeitig tritt eine zweite Stufe bei +1,16 V auf.

Während der Grenzstrom der ersten Stufe in Abwesenheit der Base diffusionsbegrenzt ist, ergab die Verfolgung der Abhängigkeit von der Kreisfrequenz der rotierenden Scheibenelektrode in Pyridinhaltiger Lösung eine beträchtliche Abweichung von der LEVICH-Beziehung. Die Auswertung des somit kinetisch begrenzten Stromes mit Hilfe der im vorigen Abschnitt verwendeten Methode ist in Abb. 37 dargestellt.

Bei der Auftragung der scheinbaren Elektronenzahl n_s gegen $\lg w^{-1}$ liegen die Meßwerte für alle vier untersuchten Konzentrationen innerhalb des durch die Methode bedingten Streubereiches auf einer Kurve. Das bedeutet, daß die Oxydation bei dem hier verwendeten etwa 100fachen Pyridinüberschuß nach einem ECE-Mechanismus pseudo-1.Ordnung abläuft.

Unter Verwendung des ohne Zusatz von Pyridin ermittelten Diffusionskoeffizienten von I-46 ($D = 1,72 \cdot 10^{-5}$ cm²/s) und der kinematischen Viskosität des Acetonitrils ($\nu = 4,41 \cdot 10^{-3}$ cm²/s) erhält man bei 25 °C:

$$k_1 = 32 \text{ s}^{-1}$$

Die zusätzliche Stufe bei 1,16 V steigt mit zunehmender Pyridinkonzentration erheblich an (vgl. Abb.36 , Kurven a-c). Mit zuneh-

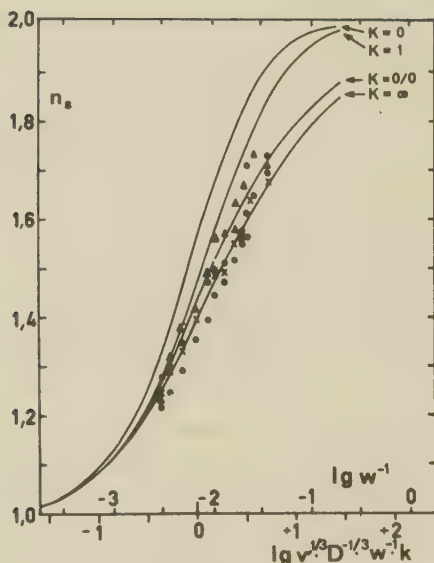


Abb. 37

An der rotierenden Scheibenelektrode erhaltene Meßwerte für 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46 in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/0,1$ M Pyridin/Acetonitril bei 25 °C und Arbeitskurven [309] für den ECE-Prozeß 1. Ordnung. Pyrazolin-konzentrationen: Δ $2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\bullet$ $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\circ$ $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $\times$ $7,73 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

mender Kreisfrequenz der Scheibenelektrode sinkt andererseits ihr Grenzstrom im Vergleich zur ersten Stufe ab. Ein Versuch, durch quantitative Auswertung dieser Rührabhängigkeit des Grenzstromes weitergehende Aussagen über den zugrundeliegenden Elektrodenprozeß zu erhalten, waren jedoch wegen der durch Elektrodenbedeckung verursachten geringen Reproduzierbarkeit der Stromwerte erfolglos.

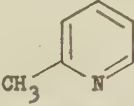
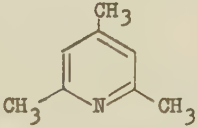
Die zyklische Voltammetrie in Anwesenheit des Pyridins ergab bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s zwei irreversible Maxima. Dagegen konnte mit Hilfe der Oszillographie an der rotierenden Scheibenelektrode, die eine wesentlich geringere Lebensdauer der Elektrodenprodukte erfordert, für beide Stufen Reversibilität nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung von Struktureinflüssen der Base wurden neben Pyridin auch α -Picolin und Collidin eingesetzt. Während die Erhöhung der ersten Stufe bei allen drei Basen erfolgte, tritt die zusätzliche Stufe bei Zusatz von Collidin nicht auf (vgl. Tab.20 und Abb. 38, Kurve b). Die analoge Erscheinung wird auch beim 1,3,5-Triphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-45 beobachtet.

Die Stufe kann auch bei Verwendung von Pyridin nicht nachgewiesen werden, wenn man die Methylgruppe am C-Atom 5 wie bei den

Verbindungen I-47 und I-48 durch eine weitere Phenylgruppe ersetzt (vgl. Tab. 19 und Abb. 38, Kurve c).

Tabelle 20 Halbstufenpotential der zusätzlichen Stufe von 5-Methyl-5-phenyl-substituierten Δ^2 -Pyrazolinen bei Zusatz von Pyridin-Basen

Verbindung			
I-45	+1,22 V	+1,25 V	-
I-46	+1,16 V	+1,14 V	-

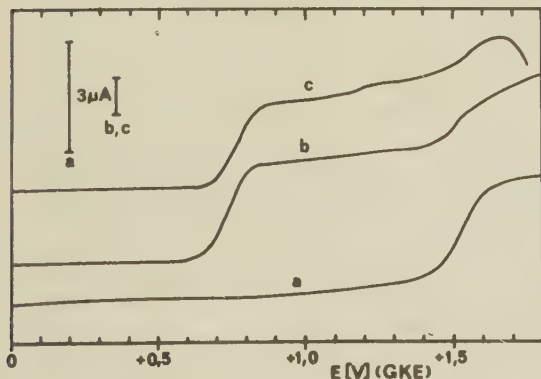


Abb. 38

Voltammogramme von 1-p-Tolyl-3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazol XVI-46 (Kurve a, $c=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l), von 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46 bei Zusatz von 0,1 mol/l Collidin (Kurve b, $c=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und von 1-p-Tolyl-3,5,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-48 bei Zusatz von 0,1 mol/l Pyridin (Kurve c, $c=5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril.

Die potentiostatische Oxydation der nicht zur Dimerisierung befähigten 5,5-disubstituierten Δ^2 -Pyrazoline I-46 und I-48 verläuft wie die der am C-Atom 5 einfach substituierten Verbindungen in Anwesenheit von Pyridin unter Aufnahme von ca. 2 Faraday/mol. Die polarographische Untersuchung der schwach gelb gefärbten Produktlösungen von 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46 zeigte hierbei ausschließlich die bereits im Polarogramm der Ausgangsverbindung beobachtete Stufe bei +1,16 V. Da sich der Grenzstrom dieser Stufe auch bei längerem Stehen der Lösung nur wenig verringerte, muß das zugehörige Elektrolyseprodukt eine relativ hohe Stabilität besitzen.

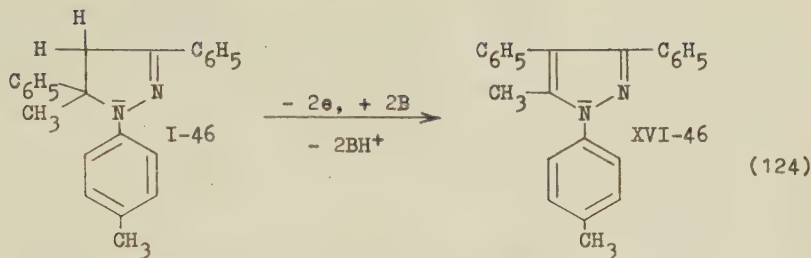
Um die Anzahl der an dem Elektrodenprozeß beteiligten Pyridinmoleküle zu ermitteln, wurden coulometrische Messungen in Abhängigkeit von der zugesetzten Pyridinmenge vorgenommen (Tab. 21).

Tabelle 21 Ergebnisse der potentiostatischen Coulometrie von 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46 ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mol) in Abhängigkeit von der zugesetzten Pyridinmenge. Oxydationspotential +0,90 V.

Pyridinmenge $\cdot 10^5$ [mol]	Molverhältnis Pyridin/Pyrazolin	Elektrizitätsmenge [Faraday/mol]
0	0,0	1,02
0,5	0,2	1,11
1,0	0,4	1,36
2,0	0,8	1,47
3,0	1,2	1,66
4,0	1,6	1,78
5,0	2,0	1,95
60,0	24,0	1,97

Die in Tabelle 21 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die zur vollständigen Umsetzung benötigte Elektrizitätsmenge Q bis zu einem Molverhältnis von Pyridin : Pyrazolin = 2,0 ständig ansteigt. Da ein weiterer Überschuß der Base keine weitere Erhöhung von Q bewirkt, kann die Beteiligung von zwei Pyridinmolekülen als gesichert betrachtet werden.

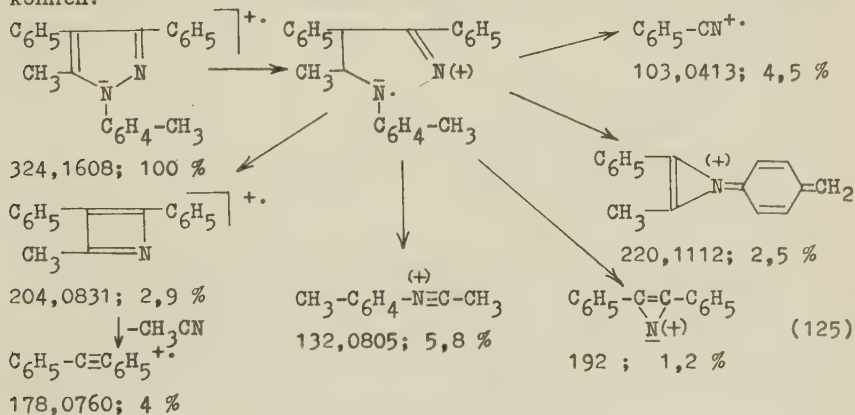
Führt man die Elektrolyse in Anwesenheit von Collidin durch, so kristallisiert bei höherer Konzentration bereits während der Umsetzung ein farbloses Produkt mit einem Schmelzpunkt von 211 - 212 °C und einem anodischen Halbstufenpotential von +1,53 V (Abb. 38, Kurve a) aus, dessen Bildung schon in dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Polarogramm von I-46 (Abb. 38, Kurve b) ersichtlich ist. Aus den IR-, UV- und NMR-Daten sowie vor allem aus den Ergebnissen der Massenspektrometrie geht hervor, daß es sich bei dieser in über 80proz. Ausbeute isolierten Verbindung um 1-p-Tolyl-3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazol XVI-46 handelt.



1-p-Tolyl-3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazol XVI-46

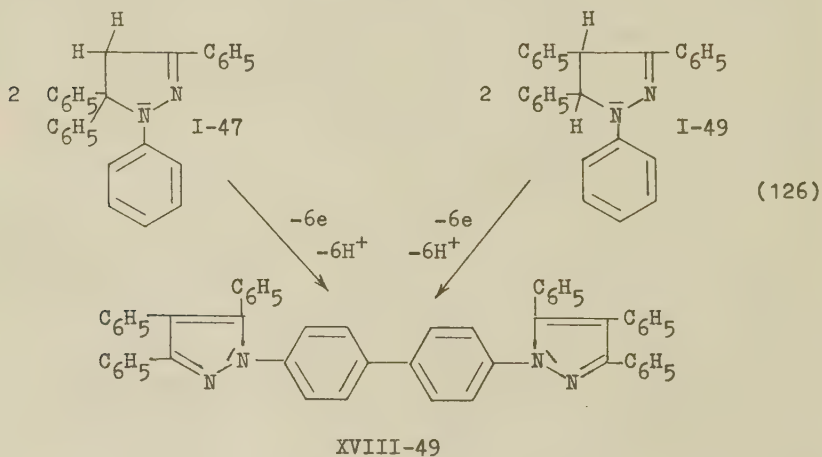
352 mg 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin I-46 wurden in 30 ml 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril-Leitelektrolyt gelöst und nach Zugabe von 1 ml Collidin im Anodenraum einer Dreielektrodenanordnung bei einem Potential der Platinanode von +0,95 V (GKE) oxydiert, bis der Strom unter 3 % seines Ausgangswertes gesunken war. Hierzu wurden 211 Coulomb (1,88 Faraday/mol) benötigt. Bereits während der Elektrolyse kristallisierten 135 mg des 1-p-Tolyl-3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazols XVI-46 in Form farbloser Nadeln aus. Weitere 150 mg des gleichen Produktes wurden nach Einengen der Lösung durch Extraktion des Rückstandes mit Benzol erhalten. Ausbeute: 285 mg (81 % d. Th.). F. 211-212 °C.

Die Struktur des Produktes wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie aufgeklärt. Neben dem intensiven Molekülionenpeak ($m/e = 324,1608$, $I_{rel} = 100$ %; ber. für $C_{23}H_{20}N_2$: 324,1626), dem Peak M-1 (40 %) und dem zweifach geladenen Molekülionenpeak ($m/e = 162$; 10 %) treten in dem bei einer Elektronenenergie von 70 eV aufgenommenen Spektrum nur Fragmentationenpeaks mit relativen Intensitäten unter 6 % auf, deren wichtigste in Anlehnung an Untersuchungen von NISHIWAKI zu den MS-Spektren von Pyrazolen [362] durch folgende Abbaureaktionen des Pyrazolringes erklärt werden können:



Vor allem die Fragmente $m/e = 132$ und $m/e = 178$ beweisen, daß der Oxydationsprozeß unter Umlagerung der 5-Phenylgruppe zu 1-p-Tolyl-3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazol XVI-46 führt.

Die anodische Oxydation der zur Dimerisierung befähigten N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline I-45 und I-47 ergibt ebenfalls unter Umlagerung einer Phenylgruppe mit 65- bzw. 82proz. Ausbeute 1,3,4-Triphenyl-5-methyl-pyrazol XVI-45 bzw. 1,3,4,5-Tetraphenyl-pyrazol XVI-47, wenn man die Elektrolyse bei genügendem Überschuß an Collidin vornimmt. Die Umsetzung dieser Pyrazoline I-45 und I-47 führt hingegen zu anderen Produkten, wenn man sie zunächst bei +0,95 V ohne Basenzusatz und unter Verbrauch von 2 Faraday/mol zu den blauen Dikationen VIII des entsprechenden Dimeren II-45 bzw. II-47 oxydiert und erst danach Collidin hinzufügt. Beim Zusatz der Base stieg der Elektrolysestrom erneut an, wobei nochmals 0,95 Faraday/mol verbraucht wurden. Während des zweiten Teils der Elektrolyse kristallisierten farblose in Acetonitril sehr schwer lösliche Produkte in 80- bzw. 84proz. Ausbeute aus, bei denen es sich um 4,4'-Bis-[3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazolyl-(1)]-biphenyl XVIII-45 bzw. 4,4'-Bis-[3,4,5-triphenyl-parazolyl-(1)]-biphenyl XVIII-49 handelt. Letztere Verbindung XVIII-49 wurde nach dem gleichen Verfahren in 76proz. Ausbeute auch bei der potentiostatischen Oxydation von 1,3,4,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-49 isoliert und bereits von CAULLET u. Mitarb. beschrieben [349].



Die Produkte der potentiostatischen Oxydation 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline bei Zusatz von Collidin sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22 Produkte der potentiostatischen Oxydation 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline in Anwesenheit von Collidin

Ausgangs- verbindung	Zusatz des Collidins ^{a)}	Produkt	Smp. [°C]	Ausbeute [%]
I-45	A	XVI-45	146-148	65
I-45	B	XVIII-45	258-260	84
I-46	A	XVI-46	211-212	81
I-47	A	XVI-47	217-218	82
I-47	B	XVIII-49	345-347	78
I-49	B	XVIII-49	345-347	76

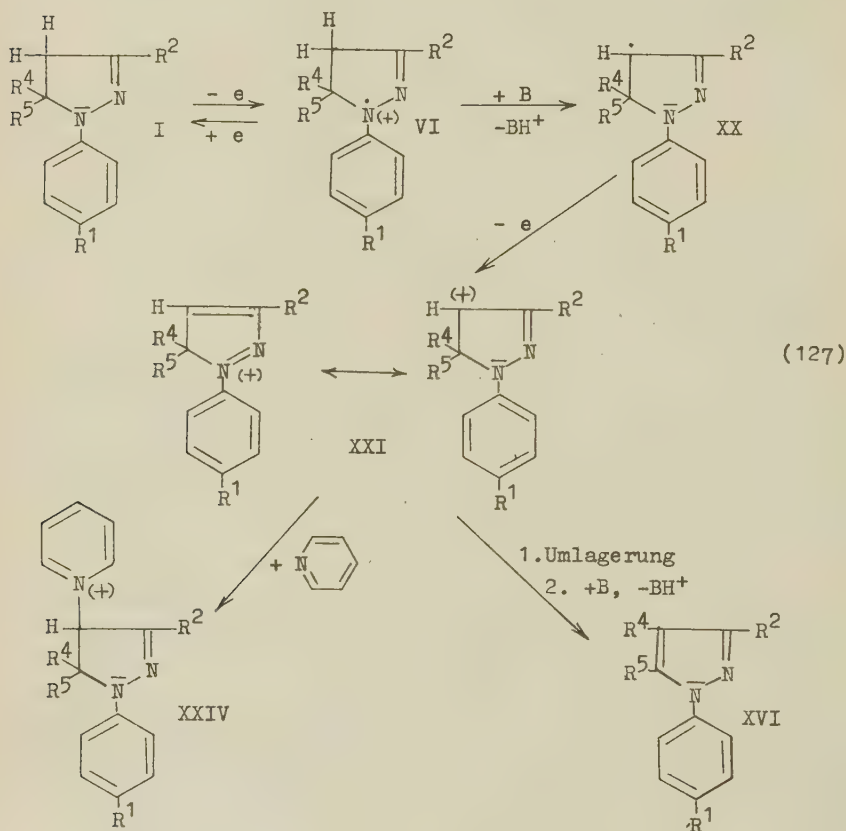
a) A = Zusatz von Collidin vor Beginn der Elektrolyse;
B = Zusatz von Collidin erst nach Oxydation zu den dimeren Dikationen VIII.

4,4'-Bis-[3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazolyl(1)]-biphenyl XVIII-45 wird bei der Oxydation von I-45 hingegen nicht gebildet, wenn man als Base Pyridin verwendet. Das Polarogramm der Lösung, die durch Reaktion der Dikationen des Dimeren II mit Pyridin erhalten wurde, weist neben einer kleinen Stufe bei $E_{1/2} = +0,56$ V, die II-45 zugeordnet werden muß, eine erheblich höhere Stufe bei $E_{1/2} = +0,72$ V auf. Fortsetzung der Elektrolyse im Grenzstrombereich dieser zweiten Stufe (+0,80 V) verlief unter Aufnahme von 1,07 Faraday/mol und Vertiefung der gelben Farbe zu einem Produkt mit zwei sehr nahe beieinander gelegenen polarographischen Stufen bei $E_{1/2} = +0,96$ V und +1,12 V, die nur durch Derivativpolarographie voneinander getrennt werden konnten. Hierbei sollte es sich um ein dimeres Produkt handeln, das der unter Beteiligung von Pyridin aus I-46 entstehenden Verbindung mit $E_{1/2} = +1,16$ V entspricht.

b) Mechanismus der anodischen Oxydation 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline

Aus den insgesamt bei der elektrochemischen Untersuchung 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline erhaltenen Ergebnissen geht

hervor, daß die anodische Oxydation dieser Verbindungen in Acetonitril in Anwesenheit von Pyridin-Basen nach dem Reaktionsschema (127) abläuft. Entsprechend den Oszillpolarogrammen ist in Übereinstimmung mit den anderen bisher untersuchten Δ^2 -Pyrazolinen auch hier die Bildung der Radikalkationen VI der Primärschritt der Elektrodenreaktion. Daran schließen sich die Abgabe eines Protons an die Base und ein weiterer Elektronentransfer an, wobei die 5-H-Pyrazoliumkationen XXI entstehen.

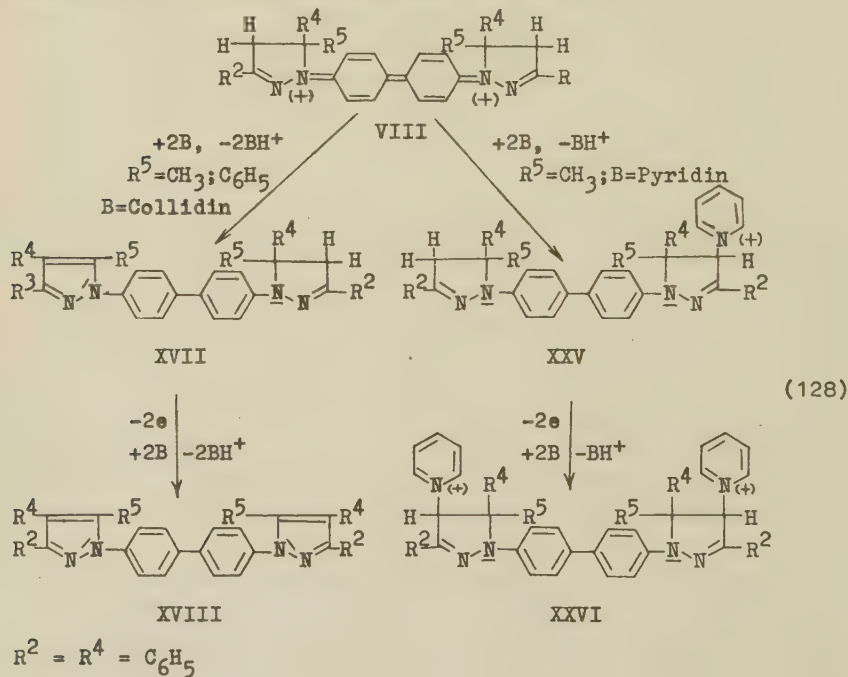


Die Geschwindigkeitskonstante der für diesen ECE-Prozeß geschwindigkeitsbestimmenden Deprotonierung der Radikalkationen VI am C-Atom 4 weicht nur relativ wenig von der der analogen in 5-Position nur einfach substituierten Pyrazoline ab, wie der Vergleich

Der Ersatz der Methylgruppe am C-Atom 5 durch eine zweite Phenylgruppe (Verb. I-47 und I-48) bewirkt bereits mit Pyridin die gleiche sterische Hinderung, so daß die zusätzliche Stufe nicht beobachtet werden kann (vgl. Abb. 38). Eine räumliche Beeinflussung der aromatischen Gruppen dieser Verbindungen I-47 und I-48 geht bereits aus der positiven Verschiebung des Halbstufenpotentials gegenüber den entsprechenden Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen hervor.

Als Alternative findet bei diesen sterisch gehinderten Systemen eine Sextettumlagerung und anschließende Deprotonierung des intermediär auftretenden 4-H-Pyrazoliumions IXX zu Pyrazolen XVI statt. Die hierbei für die Verbindungen I-45 und I-46 gefundene bevorzugte Verschiebung der Phenylgruppe überrascht bei Betrachtung der für Sextettumlagerungen allgemein beobachteten Wandlungstendenzen nicht.

Das Verhalten der durch Dimerisierung aus I-45 bzw. I-47 erhaltenen Dikationen VIII gegenüber den Pyridin-Basen ist dem der Radikalkationen VI völlig analog (Reaktionsschema 128).



Bei Zugabe von Pyridin zu den 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl-Dikationen VIII-45 wird durch Deprotonierung und intramolekulare Disproportionierung zum überwiegenden Teil das einfach pyridinierte Produkt XXV-45 erhalten, das sich durch ein Halbstufenpotential bei +0,72 V auszeichnet. Erst die weitere Oxydation bei +0,80 V führt zu den Bis-pyridinium-Ionen XXVI-45, die wie die im Abschnitt III/1 beschriebenen 4,4'-Bis-[Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyle zwei nahe beieinander gelegene Stufen aufweisen ($E_{1/2}$ = +0,96 und +1,12 V). Diese Stufen liegen jedoch durch den Einfluß der positiven Ladungen bei einem erheblich höheren Potential.

Bei Verwendung von Collidin als Base dominiert auch hier die anodische Umlagerung, die über das Zwischenprodukt XVII das 4,4'-Bis-[3,4-diphenyl-5-methyl-pyrazolyl-(1)]-biphenyl XVIII-45 bzw. die entsprechende 5-Phenyl-Verbindung XVIII-49 ergibt.

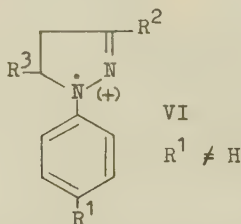
8. Struktureinflüsse auf die Spektren der Radikalkationen und Dikationen von monomeren und dimeren N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen und Mechanismus der KNORRschen Pyrazolinprobe [302]

Es wurde bereits mehrfach darauf hingewiesen, daß die durch elektrochemische Oxydation erhaltenen Radikationen VI, VII und XIII sowie die Dikationen VIII durch charakteristische Absorptionsspektren im sichtbaren und nahen IR-Spektralbereich gekennzeichnet sind (vgl. Abb. 19, 27 u. 28). Neben dem chemischen Verhalten sind im Zusammenhang mit der elektrochemischen Lumineszenz auch die spektroskopischen Eigenschaften dieser Oxydationsprodukte von Interesse. Insgesamt ist über Substituenteneinflüsse auf das spektroskopische Verhalten von Radikationen bisher wenig bekannt [203,204]. Daher werden in diesem Abschnitt die Absorptionsspektren der Radikalkationen VI, VII und XIII sowie der Dikationen VIII in Abhängigkeit von R^1 , R^2 und R^3 systematisch untersucht. Die symmetrischen Radikalkationen VII und XIII sollten sich hierbei in die von HÜNIG u. Mitarb. in den letzten Jahren gründlich bearbeiteten Violine [365-374], die als vinyloge Hydrazylumionen aufzufassen sind, einordnen. Weiterhin soll durch Spektrenvergleich geprüft werden, ob die für 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin nachgewiesene Übereinstimmung (Abb. 19) der Produkte der elektrochemischen Oxydation und der KNORRschen Pyrazolinprobe [258,290,303,304] allgemein für N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline gilt.

Die Absorptionsspektren der Radikalkationen der untersuchten N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline weisen im sichtbaren bzw. nahen IR-Bereich zwei oder mehrere intensive Absorptionsbanden auf (vgl. Tab. 23 und 24). Die Verbindungen können entsprechend der Gestalt der Spektren ihrer Radikalkationen in drei Gruppen unterteilt werden: die nicht zur Dimerisierung befähigten 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline I, die 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl-Derivate II und die über das C-Atom 3 verknüpften Bispyrazolinyl-Verbindungen III und IV.

a) 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin-Radikalkationen

Infolge der Dimerisierung der 1-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline können die Radikalkationen VI der monomeren Verbindungen nur untersucht werden, wenn die para-Stellung der 1-Phenylgruppe durch einen Substituenten blockiert ist.



Ein für diese Gruppe typisches Absorptionsspektrum zeigt Abb.39, Kurve a am Beispiel der 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-Radikalkationen VI-23.

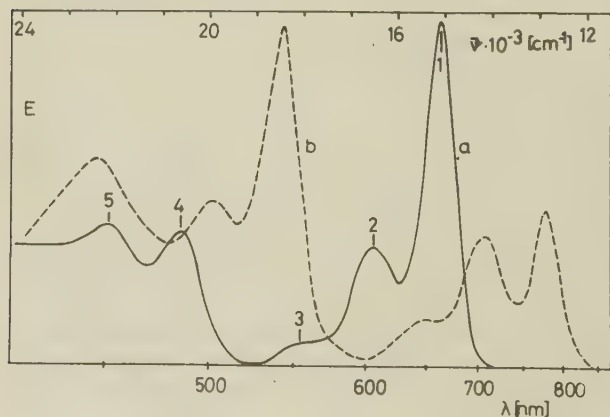


Abb. 39
Absorptionsspektren der Radikalkationen VI von 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve a) und 1-p-Anisyl-3-styryl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve b) in 0,1 M N(C₂H₅)₄ClO₄/Acetonitril.

Charakteristisch ist hier eine allgemein aus drei Schwingungsteilbanden (Maxima 1 bis 3) bestehende langwellige Absorptionsbande, die mit Ausnahme der Kationen von 1-p-Anisyl-3-styryl-5-phenyl- Δ^2 pyrazolin (Abb. 39, Kurve b) und 1,5-Diphenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin die höchste Intensität im Spektrum besitzt, und deren längstwelliges Maximum 1 zwischen 600 und 800 nm liegt. Die Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max}$ konnten nur in wenigen Fällen genau bestimmt werden, da die Radikalkationen sich langsam zersetzten. Für den 0-0-Übergang 1 der 1-p-Anisylverbindungen wurden $\epsilon_{\max}$ -Werte von $1,55 \cdot 10^4$ (VI-23), $2,26 \cdot 10^4$ (VI-25) und $1,31 \cdot 10^4$ (VI-26) gemessen. Im annähernd gleichen Bereich ($\epsilon_{\max} = 1,5 \cdot 10^4$ bis $2,5 \cdot 10^4$) lagen auch die Ergebnisse für die übrigen Verbindungen.

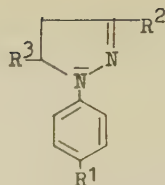
Zwischen 400 und 500 nm treten zwei weitere Maxima 4 und 5 auf (vgl. Abb. 39, Kurve a). Ob es sich hierbei um zwei getrennte Elektronenübergänge oder um zwei Schwingungsteilbanden eines Überganges handelt, kann nicht eindeutig entschieden werden. Der Abstand beider Maxima sowie ihre gleichartige Verschiebung durch Substituenteneinflüsse weist jedoch auf die letztere Möglichkeit hin. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima 1 - 5 sind für die untersuchten 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline-Radikalkationen VI in Tab. 23 zusammengestellt.

Aus der Tabelle 23 geht hervor, daß Substituenten die Lage der Banden in charakteristischer Weise beeinflussen. Während negativierende oder positivierende Gruppen in para-Stellung der N-Arylgruppe die Absorptionsmaxima nur unwesentlich verändern (vgl. VI-23, VI-29, VI-38 und VI-40), besitzen Donor-Gruppen wie OH, OCH_3 oder $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ an der 3-Arylgruppe einen starken bathochromen Effekt (VI-2, VI-32, VI-33). Vergrößerung des π -Elektronensystems durch Phenylsubstitution wirkt sich andererseits an der 1-Arylgruppe (VI-36, $\epsilon_{\max} = 735$ nm) stärker aus als an der 3-Arylgruppe (VI-25, $\epsilon_{\max} = 708$ nm).

Substituenten an den C-Atomen 4 und 5 des Pyrazolinringes befinden sich nicht mit dem 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin- π -Elektronensystem in Konjugation und sollten daher die Absorptionsspektren kaum beeinflussen. Das trifft für die Radikallonen VI-27, VI-28, VI-30 und VI-31 im Vergleich zu VI-29 auch zu. In der Reihe VI-44, VI-29, VI-50, VI-46, VI-48 tritt mit zunehmender Gruppenhäufung hingegen eine deutliche bathochrome Verschiebung der

Tabelle 23

Absorptionsmaxima der 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin-Radikalkationen VI
in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril
(vgl. Abb.39)



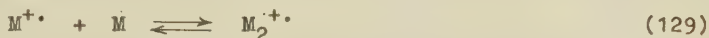
	Radikalkation			λ_{max} [nm]				
	R ¹	R ²	R ³	1. Bande			2. Bande	
				1	2	3	4	5
VI-23	OCH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	663	605	556	485	456
VI-24	OCH ₃	C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	660	603	560(S)	483	451
VI-25	OCH ₃	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	708	655	-	512	460(S)
VI-26	OCH ₃	C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	779	708	646	542	502
VI-44	CH ₃	C ₆ H ₅	H	632	585	545(S)	467	438
VI-29	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	650	595	543(S)	467	438
VI-50a)	CH ₃	C ₆ H ₅	[C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	660	604	550(S)	466	441
VI-46b)	CH ₃	C ₆ H ₅	<C ₆ H ₅ CH ₃	655	597	540(S)	468	436
VI-48c)	CH ₃	C ₆ H ₅	<C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	670	604	550(S)	465	439
VI-27	CH ₃	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	645	591	540(S)	464	439
VI-28	CH ₃	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	648	594	540(S)	464	438
VI-30	CH ₃	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	649	595	540(S)	466	438
VI-31	CH ₃	C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	647	591	540(S)	465	437
VI-33	CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	705	-	-	487	447
VI-32	CH ₃	o-HO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	691	601	-	473	451
VI-2	H	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1070	940	-	525	497
VI-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	735	-	-	505	-
VI-38	Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	652	600	-	467	435(S)
VI-40	NO ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	660	610	-	-	-

S = Schulter; a) 1-p-Tolyl-3,4,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin;

b) 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazolin; c) 1-p-Tolyl-3,5,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazolin.

langwelligen Absorptionsbande auf, die auf eine Verdrillung der 1-Arylgruppe durch sterische Hinderung zurückgeführt werden muß. Die kürzerwellige Bande bleibt auch in dieser Reihe unbeeinflusst.

Am Beispiel des 1-p-Tolyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolins wurde weiterhin der Einfluß überschüssiger Ausgangsverbindung auf das Spektrum der Radikalkationen VI-44 untersucht. Für einige Kohlenwasserstoffe wurde in der Literatur die reversible Bildung von Assoziaten zwischen dem Radikalion und dem Ausgangsmolekül beschrieben [204,338,375,376].



Da ein solcher Komplex $M_2^{\cdot+}$ eine mögliche Zwischenstufe bei der anodischen Dimerisierung von N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen darstellt (vgl. Abschnitt III/2, Reaktionsschema 95), ist dessen Nachweis im Zusammenhang mit der Kinetik dieser Reaktion von Interesse. Im Spektrum von VI-44 in Acetonitril konnten bei Zusatz des 1-p-Tolyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolins in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l jedoch keine signifikanten Änderungen beobachtet werden. Auch bei Verwendung einer 0,1 M $N(C_4H_9)_4ClO_4$ /Tetrahydrofuran-Leitelektrolytlösung wurde für den gleichen Konzentrationsbereich eine Assoziation entsprechend Gl.(129) nicht nachgewiesen. Das Radikalionenspektrum ist in diesem Lösungsmittel gegenüber Acetonitril nicht merklich verändert.

b) Radikalkationen von 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenylen

Die Absorptionsspektren der Radikalkationen der 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl-Derivate II besitzen alle eine sehr ähnliche Gestalt, die am Beispiel des 4,4'-Bis-[3-p-bromphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyls in Abb. 40, Kurve a wiedergegeben ist.

Neben der langwelligen strukturierten Bande (Maxima 1 und 2) bei $\lambda_{\max} = 1200$ bis 1500 nm ($\epsilon_{\max} = 5 \cdot 10^4$ bis $7 \cdot 10^4$) wird zwischen 440 und 600 nm ein Bandensystem von geringerer Intensität beobachtet, das durch vier Absorptionsmaxima (Maxima 3 bis 6) gekennzeichnet ist. Der Einfluß der Substituenten R^1 und R^2 in 3- bzw. 5-Position der Pyrazolinylgruppen ist hier wesentlich geringer als bei den 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin-Radikalkationen VI (vgl. Tab. 24).

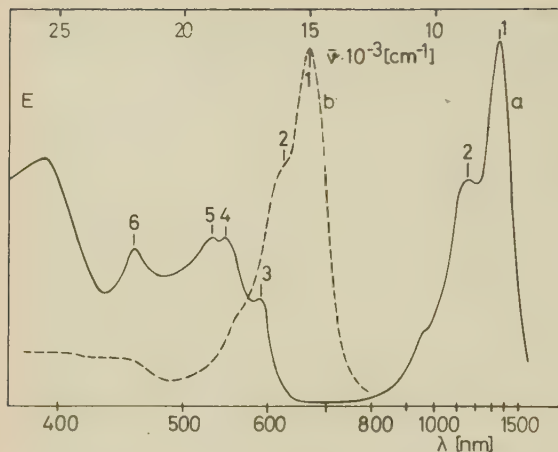
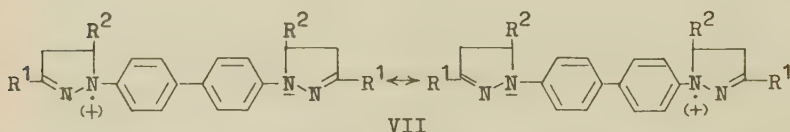


Abb. 40

Absorptionsspektren der Radikalkationen VII-10 (Kurve a) und Dikationen VIII-10 (Kurve b) von 4,4'-Bis-[3-p-bromphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl in 0,1 M $N(C_2H_5)_4 ClO_4$ /Acetonitril.



Hervorzuheben ist auch hier der bathochrome Effekt der Donor-Substituenten an der 3-Arylgruppe. So bewirkt die Methoxygruppe in VII-3 eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Bande um etwa 100 nm im Vergleich zu VII-1. Elektronenakzeptoren wie Cl, Br oder NO_2 (VII-9, VII-10 oder VII-11) beeinflussen in dieser Position die Bandenlage hingegen nur unwesentlich. Eine Vergrößerung des π -Elektronensystems durch Variation des Substituenten R^1 verschiebt das Absorptionsmaximum 1 in der Reihe tert.-Butyl (VII-13; $\lambda_{max} = 1203$ nm, vgl. Abb. 41, Kurve a), Phenyl (VII-1; 1330 nm), p-Biphenylyl (VII-8; 1400 nm) und Styryl (VII-12; 1458 nm) deutlich zu längeren Wellen. In gleicher Richtung wirkt auch der Ersatz der Phenylgruppe durch die α -Thienyylgruppe (VII-19; 1400 nm). Während die Gestalt der langwelligsten Bande unabhängig von solchen strukturellen Veränderungen ist, treten bei VII-11 bis VII-13, VII-17, VII-19 und VII-22 beträchtliche Abweichungen des kürzerwelligsten Bandensystems auf. Abb. 41 zeigt dieses für 4,4'-Bis-[3-p-nitrophenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl VII-11 und 4,4'-Bis-[3-tert.-butyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl VII-13.

Tabelle 24 Absorptionsmaxima der Radikalkationen VII und Dikationen VIII von 4,4'-Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazoliny}l\text{-}(1)]\text{-bi-phenylen II}$ (vgl. Abb. 40)



Nr.	Verbindung		Radikalkationen VII						Dikationen VIII	
	R¹	R²	$\lambda_{\max}$ [nm]						$\lambda_{\max}$ [nm]	
			1	2	3	4	5	6	1	2(S)
II-3	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1425	1215	589	535	502	-	740	-
II-4	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	1425	1215	587	537	500	-	743	-
II-5	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1370	1170	582	543	528	462	687	632
II-21	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	α -C ₄ H ₃ O	1362	1160	580	539	524	458	680	627
II-6	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	1340	1162	580	538	522	447	665	614
II-7	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	1338	1150	577	538	522	443	655	618
II-43	C ₆ H ₅	H	1341	1158	586	539	518	449	637	593
II-1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1330	1150	582	540	524	448	660	615
II-49a)	C ₆ H ₅	$\begin{bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{bmatrix}$	1350	1168	583	540	530	452	680	613
II-45b)	C ₆ H ₅	$\begin{bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{bmatrix}$	1350	1170	587	537	522	448	668	617
II-47c)	C ₆ H ₅	$\begin{bmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{bmatrix}$	1350	1162	574	534	527	456	687	637
II-14	C ₆ H ₅	α -C ₄ H ₃ S	1332	1155	580	536	525	448	670	620
II-8	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1400	1183	610	570	506	-	710	-
II-12	C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	1458	1248	690	620	501	425	736	683
II-9	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1350	1170	595	545	527	456	665	620
II-15	p-Cl-C ₆ H ₄	α -C ₄ H ₃ S	1335	1166	587	545	527	455	676	627
II-10	p-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1345	1155	592	545	528	455	668	620
II-16	p-Br-C ₆ H ₄	α -C ₄ H ₃ S	1340	1155	590	544	530	456	680	630
II-11	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1325	1148	627	583	542	510	652	608
II-17	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	α -C ₄ H ₃ S	1305	1128	624	577	537	453	648	612
II-22	o-HO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1362	1170	577	530	-	442	712	650
II-19	-C ₄ H ₃ S	α -C ₄ H ₃ S	1400	1215	627	578	553	475	725	660
II-13	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	1203	1038	503	490	-	-	570	550

S = Schulter; a) 4,4'-Bis-[3,4,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazoliny]l-biphenyl; b) 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl-5-methyl- Δ^2 -pyrazoliny]l-biphenyl; c) 4,4'-Bis-[3,5,5-triphenyl- Δ^2 -pyrazoliny]l-biphenyl.

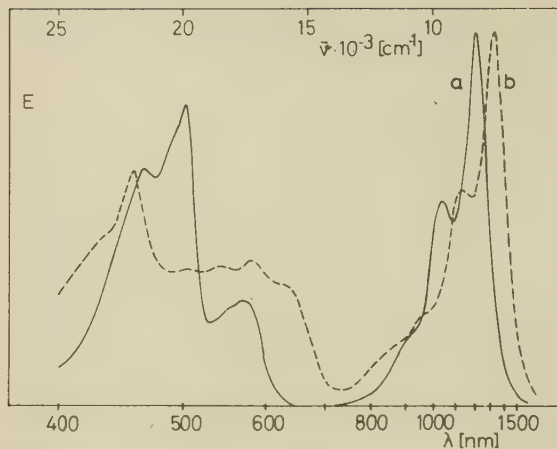


Abb. 41

Absorptionsspektren der Radikalkationen der 4,4'-Bis-[3-tert.-butyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl (Kurve a) und von 4,4'-Bis-[3-p-nitrophenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl (Kurve b) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril.

Der 5-ständige Substituent R^2 verändert wie bei den 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin-Radikalkationen VI die Absorptionsspektren durch induktive oder mesomere Effekte nicht. Im Gegensatz zu VI fehlt hier jedoch auch die beim Vergleich von VII-1, VII-43, VII-45, VII-47 und VII-49 erwartete sterische Beeinflussung der Bandenlage durch große Substituenten an den C-Atomen 4 und 5 des Pyrazolinringes.

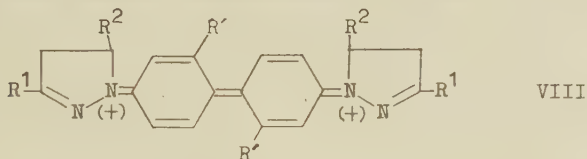
Ein erheblicher sterischer Effekt tritt hingegen auf, wenn die p-Biphenylen-Gruppierung in 2- und 2'-Stellung substituiert wird. Neben der Löschung der Schwingungsstruktur wird die längstwellige Bande beträchtlich bathochrom verschoben (vgl. Tab. 25 und Abb. 28, Abschnitt III/4).

Tabelle 25 Absorptionsmaxima der Radikalkationen und der Dikationen 2,2'-disubstituierter 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenyle

Nr.	R^1	R^2	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-R}^2 \end{array} \text{N-C}_6\text{H}_4\text{-R}^1 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	
			$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]
			Radikalkation VII	Dikation VIII
II-34	H	CH_3	1650	712
II-35	CH_3O	CH_3	1750	805
II-39	H	Cl	1800	720

c) Dikationen von 4,4'-Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(1)}]$ -biphenylen

Die Dikationen VIII der 4,4'-Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(1)}]$ -biphenyle besitzen im sichtbaren Spektralbereich nur eine schwach strukturierte Absorptionsbande, deren Maximum in Abhängigkeit von den Substituenten R^1 , R^2 und R' zwischen 600 und 800 nm liegt (vgl. Tab. 24 und 25). Als Extinktionskoeffizienten dieser sehr intensiven Bande wurden Werte zwischen $6 \cdot 10^4$ und $1,1 \cdot 10^5$ bestimmt.



Als typische Beispiele sind in Abb. 40, Kurve b und Abb. 44, Kurve b die Spektren der Dikationen VIII-10 und VIII-5 von 4,4'-Bis- $[\text{3-p-bromphenyl-5-phenyl-}\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(1)}]$ -biphenyl und 4,4'-Bis- $[\text{3-p-tolyl-5-phenyl-}\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(1)}]$ -biphenyl wiedergegeben. Auch bei VIII bewirken Donorsubstituenten am C-Atom 3 des Pyrazolinringes (VIII-3 bis VIII-5, VIII-19, VIII-21, VIII-22) oder Vergrößerung des konjugierten Π -Elektronensystems eine erhebliche langwellige Verschiebung gegenüber VIII-1, während Elektronenakzeptor-Gruppen (VIII-9 bis VIII-11 und VIII-15 bis VIII-17) das Spektrum weitgehend unbeeinflusst lassen. Eine Veränderung von λ_{max} durch elektronische Effekte des Substituenten R^2 (VIII-6, VIII-7) erfolgt nur in geringfügigem Maße. Dagegen zeigt sich eine starke Empfindlichkeit gegenüber sterischen Einflüssen 4- und 5-ständiger Gruppen am Pyrazolinring (vgl. VIII-1, VIII-43, VIII-45, VIII-47 und VIII-49) und gegenüber Substituenten R' in 2- und 2'-Stellung des Biphenyls (VIII-34, VIII-35 und VIII-39).

d) Radikalkationen von Bis- $[\text{1-phenyl-}\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(3)}]$ -Derivaten und von 1,4-Bis- $[\text{1-p-tolyl-5-phenyl-}\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(3)}]$ -benzol

Die direkte oder über eine p-Phenylengruppe vermittelte Verknüpfung von zwei Δ^2 -Pyrazolinyll-(3)-Gruppen verringert wie bei den Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazolinyll-(1)}]$ -biphenylen II beträchtlich die Anregungsenergie der längstwelligsten Radikalkationen-Absorption im Vergleich zu den monomeren Kationen VI. Im Gegensatz zu VII besitzt hier jedoch die kürzerwellige Absorptionsbande die höchste Intensität (vgl. Abb. 42).

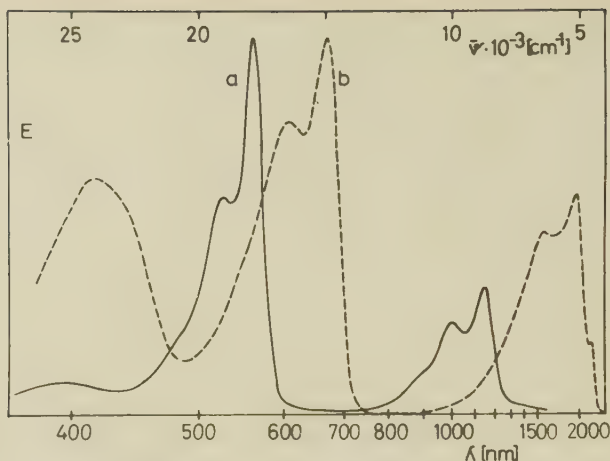
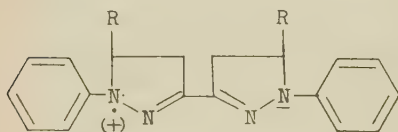


Abb. 42 Absorptionsspektren der Radikalkationen von Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] XIII-2 (Kurve a) und von 1,4-Bis-[1-p-tolyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-benzol IV-2 (Kurve b) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril

Das durch zwei intensive Banden gekennzeichnete Spektrum der Radikalkationen XIII-2 von Bis-[1,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)] (Abb. 42, Kurve a) ist nahezu identisch mit dem der in 5-Stellung unsubstituierten Radikalkationen XIII-1 (vgl. Abschnitt III/3, Abb. 27).



XIII-1, R = H; $\lambda_{\max} = 1150, 995, 562$ u. 524 nm.

XIII-2, R = C_6H_5 ; $\lambda_{\max} = 1153, 1003, 563$ u. 527 nm.

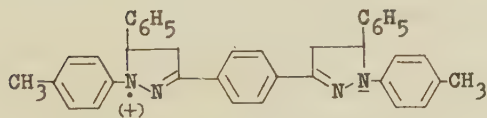
Die Radikationen XIII-1 und XIII-2 wurden kürzlich von MARCHETTI u. Mitarb. durch Oxydation der monomeren Pyrazoline mit $AgClO_4$ in Nitromethan dargestellt und mittels ESR- und UV/VIS-Spektrometrie untersucht [342]. Die von den Autoren ausschließlich angegebene kürzerwellige Absorptionsbande ist in Nitromethan nur geringfügig bathochrom gegenüber den von uns verwendeten Acetonitrillösungen verschoben.

1,4-[Bis-1-p-tolyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-benzol IV-2 wird in Acetonitril in zwei reversiblen einelektronischen Stufen bei $E_{1/2} = +0,64$ und $+0,82$ V (GKE) zu den stabilen Radikalkationen

XXVII-2 bzw. Dikationen XXVIII-2 oxydiert.

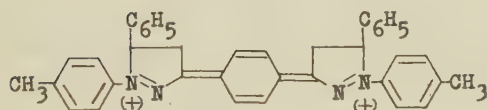


IV-2, $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$
[377]



(130)

XXVII-2,
 $\lambda_{\max} = 2230, 1980, 1590,$
 $672, 606 \text{ u. } 415 \text{ nm}$



XXVIII-2,
 $\lambda_{\max} = 818, 753, 682,$
 $482 \text{ u. } 452 \text{ nm}$

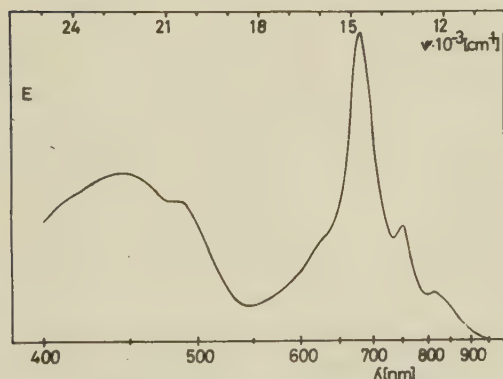


Abb. 43

Absorptionsspektrum
der Dikationen XXVIII-2
von 1,4-Bis-[1-p-tolyl-
5-phenyl- Δ^2 -pyrazoli-
nyl-(3)]-benzol in
0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ /
Acetonitril.

Das in Abb. 42, Kurve b dargestellte Absorptionsspektrum von XXVII-2 zeigt, daß der Einschub der p-Phenylengruppe beide Absorptionsbanden im Vergleich zu XIII-2 beträchtlich bathochrom verschiebt, so daß XXVII-2 von allen hier untersuchten Radikationen die niedrigste Anregungsenergie besitzt. Auch das Spektrum der zweifach positiv geladenen Ionen XXVIII-2 (Abb. 43) weicht aufgrund der veränderten Struktur des π -Elektronensystems erheblich von dem der 4,4'-Bis-[Δ^2 -pyrazolinylnyl-(1)]-biphenyl-Dikat-

ionen VIII (Abb. 40, Kurve b) ab.

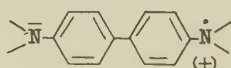
a) Diskussion der Struktureinflüsse

Die Radikalkationen VII, XIII und XXVII der 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenyle, der Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-Derivate und des 1,4-Bis-[1-p-tolyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(3)]-benzols gehören entsprechend ihrer Struktur zur Gruppe der Violen, die nach HÜNIG u. Mitarb. alle symmetrischen Radikationen umfaßt, bei denen sich $2n + 3$ π -Elektronen über $2n + 2$ Atome verteilen [365-374].



Die Konjugation zwischen den beiden Heteroatomen X kann hierbei sowohl durch p-Phenylengruppen (WURSTERS-Typ) als auch durch nicht in aromatische Systeme gebundene Mehrfachbindungen (WEITZ-Typ) vermittelt werden. Wie experimentell [372] und mittels quantenchemischer Berechnungen [373] gezeigt wurde, werden die Absorptionsmaxima ähnlich den Cyaninfarbstoffen mit wachsender Zahl der konjugierten Bindungen stark langwellig verschoben, ihre Lage hängt jedoch außerdem von den Gruppen X und von strukturellen Besonderheiten wie z.B. dem Ersatz von CH-Gruppen durch Stickstoff (Azaviolen [366-368]) ab.

Die Spektren der 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl-Radikalkationen VII werden daher bezüglich ihrer grundsätzlichen Gestalt durch das π -Elektronensystem XXIX beschrieben, dessen einfacher Vertreter die Radikalkationen des Tetramethylbenzidins sind.



XXIX, $n = 4$

Während der Übergang von Tetramethyl-p-phenylendiamin ($\lambda_{\max} = 606$ nm [378]) zum Tetramethylbenzidin ($\lambda_{\max} = 1018$ nm [379,380]) die längstwellige Radikationenbande erheblich beeinflusst, wirkt sich eine Vergrößerung des π -Systems an den Endgruppen mit zunehmendem Abstand von den N-Atomen immer weniger auf die Lage der Banden aus (vgl. Tab. 26).

Die in Tabelle 26 aufgeführten Radikationen der vom Benzidin abgeleiteten Verbindungen absorbieren längerwellig als andere in der Literatur aufgeführte Violen mit $n = 4$ [372,373]. Der bathochrome Einfluß von Substituenten in 2- und 2'-Position der

Tabelle 26 Längstwellige Absorptionsmaxima einiger Radikalkationen vom Benzidin-Typ.

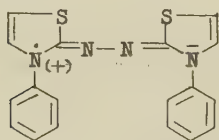


Verbindung	X	$\lambda_{\max}$ [nm]
N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin [379,380]		1018
N,N'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyl [381]		1050
4,4'-Bis-[3-tert.-butyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(1) - biphenyl		1203
N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin		1270
4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(1) - biphenyl		1330
4,4'-Bis-[3-p-biphenylyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(1) - biphenyl		1400
4,4'-Bis-[3-styryl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny]-(1) - biphenyl		1458

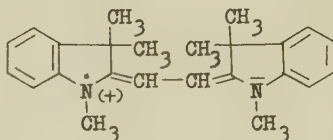
p-Biphenylen-Gruppierung (Radikationen VII-34, VII-35 u. VII-39; Tab. 25) beweist den allgemein für Radikationen dieser Art angenommenen beträchtlichen Doppelbindungscharakter der zentralen C-C-Bindung, um die eine Verdrillung beider Molekülhälften erfolgt. Im ersten angeregten Dublett-Zustand wird dieser partielle Mehrfachbindungscharakter offenbar vermindert. Für die N-Aryl-Bindungen trifft letzteres hingegen nicht zu, wie aus der Unempfindlichkeit von $\lambda_{\max}$ gegen sterische Hinderung durch Gruppen am C-atom 5 der Pyrazolringe (vgl. Tab. 24) im Gegensatz zu den ent-

sprechenden monomeren Radikationen (Tab. 23) hervorgeht.

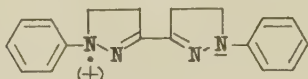
Eine besonders niedrige Anregungsenergie im Vergleich zu anderen Violenen mit $n = 2$ [367, 368, 372, 373, 382] besitzen die Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-Radikationen VIII-1 und XIII-2, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:



$$\lambda_{\max} = 720 \text{ nm [367]}$$



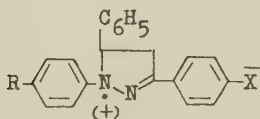
$$\lambda_{\max} = 774 \text{ nm [372]}$$



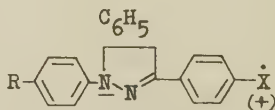
$$\text{XIII-1, } \lambda_{\max} = 1150 \text{ nm}$$

Dieses ist offensichtlich auf die Atomfolge $\text{--}\overset{\cdot}{\text{N}}\text{--}\overset{+}{\text{N}}\text{=C}\text{--}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{=N--}\overset{\cdot}{\text{N}}\text{--}$ innerhalb der Violenkette zurückzuführen, denn auch das um eine p-Phenylengruppe verlängerte Radikation XXVII-2 des 1,4-Bis-[1-p-tolyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(3)]-benzols liegt mit einem längstwelligsten Absorptionsmaximum von 2230 nm weit unterhalb der Anregungsenergien der ebenfalls durch $n = 4$ charakterisierten vom Benzidin abgeleiteten Violene (vgl. Tab. 24-26) oder anderer konjugierter Radikationen gleicher Länge [372, 373].

Bei den Radikalkationen VI der 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline kann eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons und der positiven Ladung nur in geringerem Maße als bei den Violenen erfolgen. Damit verbunden liegen auch die Absorptionsbanden bei wesentlich kleineren Wellenlängen. Elektronendonoren-Substituenten an der 3-Arylgruppe besitzen hier einen bathochromen Effekt, da sie durch Erhöhung der Mesomerie das Molekül der Violenstruktur annähern. Das zeigen die Beispiele VI-2 und VI-33.



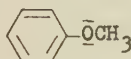
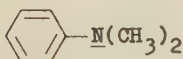
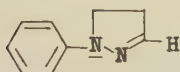
$$n = 3$$



$$\text{VI-29: } X = \text{H, } \lambda_{\max} = 650 \text{ nm; VI-33: } X = \text{OCH}_3, \lambda_{\max} = 705 \text{ nm}$$

$$\text{VI-2: } X = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \lambda_{\max} = 1070 \text{ nm.}$$

Eine optimale Delokalisierung liegt bei gleichbleibendem verbindendem Π -System in diesen "unsymmetrischen Violenen" offensichtlich dann vor, wenn die Donorfähigkeit des N-Atoms 1 im Pyrazolin und des Substituenten X gleich groß ist. Ein Maß hierfür sollten die polarographischen Halbstufenpotentiale der isolierten Molekülteile, z.B. des in 3-Stellung unsubstituierten N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolins und von C_6H_5-X sein. Für VI-2 unterscheiden sich diese Werte nur um 120 mV.



$$E_{1/2} = +0,83 \text{ V} \quad E_{1/2} = +0,71 \text{ V} \quad E_{1/2} = +1,52 \text{ V} \quad [322] \\ [313,383]$$

Die Verbindung VI-1 weist somit annähernd die für diese Struktur mit $n = 3$ mögliche längstwellige Absorption auf, wenn man von mesomeren Effekten innerhalb größerer Gruppen X absieht. Eine quantitative Beschreibung von $\lambda_{\max}$ mit Hilfe polarographischer Halbstufenpotentiale erfordert jedoch weitere Untersuchungen unter systematischer Variation von X.

f) Untersuchungen zur KNORRschen Pyrazolinprobe

Tiefgefärbte Lösungen wurden bei der Reaktion von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen mit verschiedenen Oxydationsmitteln in konzentrierter Schwefelsäure bereits 1887 von KNORR erhalten [258,303]. Diese allgemein als KNORRsche Pyrazolinprobe bezeichnete Reaktion wurde danach häufig zum analytischen Nachweis von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen benutzt (vgl. z.B. [290,304]). Für das 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin konnten wir zeigen, daß die bei dieser Probe auftretende Färbung von den Dikationen VIII-1 des 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyls herrührt. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen zu den Spektren der elektrochemisch erzeugten Radikalkationen und Dikationen monomerer und dimerer Pyrazoline wurde daher überprüft, ob diese Übereinstimmung zwischen anodischer Oxydation in Acetonitril und chemischer Oxydation in konz. H_2SO_4 auch für andere Pyrazoline zutrifft. Für N-Phenyl- Δ^2 -pyrazoline stimmte in allen Fällen das Spektrum der KNORRschen Pyrazolinprobe mit dem der elektrochemisch dargestellten Dikationen VIII des entsprechenden 4,4'-Bis- $[\Delta^2$ -pyrazo-

linyl-(1)]-biphenyls (Tab. 24) überein. Abb. 44 (Kurven b und c) zeigt das für 1,5-Diphenyl-3-p-tolyl- Δ^2 -pyrazolin.

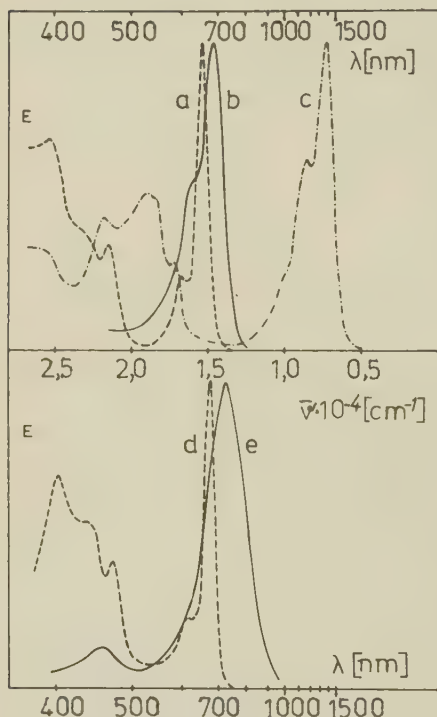


Abb. 44

Absorptionsspektren der Radikalkationen VI-38 von 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve a) sowie der Radikalkationen VII-5 (Kurve c) und Dikationen VIII-5 (Kurve b) von 4,4'-Bis-[3-p-tolyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl in 0,1 M $N(C_2H_5)_4 ClO_4$ /Acetonitril und Spektren der Produktlösungen der KNORR'schen Pyrazolinprobe von 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve d) und von 1,5-Diphenyl-3-p-tolyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve e) in konz. H_2SO_4 .

Bei den in Schwefelsäure aufgenommenen Spektren ist die Absorptionsbande lediglich um 10 bis 20 nm langwellig verschoben und weist keine Schwingungsstruktur mehr auf. Hierbei handelt es sich um einen Lösungsmittelleffekt. Wird die Stammlösung der KNORR'schen Probe anstelle von H_2SO_4 zur Messung mit Acetonitril verdünnt, so verschwinden auch diese Unterschiede. Die Radikalkationen VII (Abb. 44, Kurve c) wurden in keinem Falle beobachtet. Das ist verständlich, da das zweite Oxydationshalbstufenpotential des Dimeren II generell negativer als das erste Oxydationspotential der monomeren Verbindung I ist.

Nicht so eindeutig verläuft der Spektrenvergleich zwischen den anodischen Produkten und den Produktlösungen der Pyrazolinprobe für die nicht zur Dimerisierung befähigten N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline

der Tabelle 23. Während für 1-p-Chlorphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin auch in H_2SO_4 ausschließlich die Radikalkationen VI gebildet werden (vgl. Abb. 44, Kurven a und d), treten bereits bei den 1-p-Tolylverbindungen und bei 1-p-Biphenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin zusätzliche langwellige Maxima auf (Abb. 45, Kurve a), die bei Verdünnung der Lösung mit Acetonitril (Abb. 45, Kurve b) verschwinden.

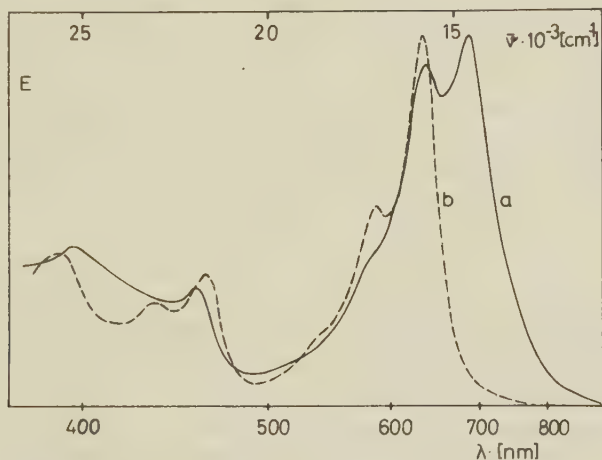


Abb. 45 Absorptionsspektren der Produktlösungen der KNORR'schen Pyrazolinprobe von 1-p-Tolyl-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolin in konz. H_2SO_4 (Kurve a) und nach Verdünnung mit Acetonitril (Kurve b).

Die Radikalkationen VI-23 bis VI-26 der 1-p-Anisyl-3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazoline lassen sich schließlich bei der KNORR'schen Probe in H_2SO_4 nicht mehr nachweisen. Die Spektren sind durch breite Banden bei anderen Wellenlängen bestimmt. Offensichtlich finden in dem reaktiven Medium der konzentrierten Schwefelsäure über die einelektronische Oxydation hinaus weitere Prozesse statt, deren Ausmaß um so mehr anwächst, je mehr die Reaktionsfähigkeit des Pyrazolins gegenüber elektrophilen und oxydierenden Reagenzien durch Donor-Substituenten erhöht wird. Es muß jedoch angenommen werden, daß auch diese Prozesse über das Radikalkation VI verlaufen, das in Acetonitril-verdünnter Produktlösung der KNORR'schen Probe auch bei den Methoxyverbindungen nachweisbar war.

9. Zusammenhänge zwischen dem anodischen und kathodischen Verhalten und den Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen [301]

Außer dem bisher ausführlich behandelten anodischen Verhalten setzt das Verständnis der Vorgänge bei der elektrochemischen Lumineszenz auch die Kenntnis der Reduktionspotentiale und der spektroskopischen Anregungsenergien voraus. Die hierzu an N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen durchgeführten Untersuchungen sollen in diesem Abschnitt behandelt werden.

Beziehungen zwischen der Anregungsenergie der längstwelligsten Absorptionsbande und der Differenz der in aprotischem Medium gemessenen anodischen oder kathodischen Halbstufenpotentiale wurden bereits für mehrere organische Substanzklassen beschrieben (Gl. 131) [384-387].

$$h \cdot \nu_{\max} = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}} + C \quad [\text{eV}] \quad (131)$$

Die Konstante C dieses aus einem einfachen Termschema ableitbaren Zusammenhanges berücksichtigt neben der Verschiebung der Energieniveaus bei der elektrochemischen Überführung des Moleküls in ein Radikalanion oder ein Radikalkation auch die unterschiedliche Solvation der neutralen Verbindung, des angeregten Moleküls und der Radikationen sowie die im allgemeinen geringfügige Abweichung der Halbstufenpotentiale von den Standard-Redoxpotentialen [386]. Sie ist daher sowohl von der Struktur der untersuchten Substanzklasse als auch vom Lösungsmittel abhängig.

Besonders anschaulich ist dieser Zusammenhang elektrochemischer und spektroskopischer Größen für die Exciplexe, deren Emissionsmaximum sich nach REHM und WELLER aus dem Oxydationshalbstufenpotential des Donors und dem Reduktionshalbstufenpotential des Akzeptors mittels Gleichung (66) errechnen läßt [234].

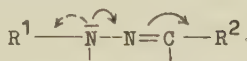
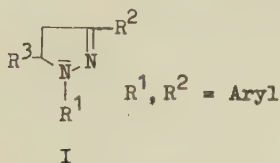


$$h \cdot \nu_{\text{exp}}^{\max} = E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A) - 0,15 \pm 0,10 \text{ eV} \quad (66)$$

Bei diesen sehr polaren angeregten Molekülkomplexen ist die Emission mit dem Übergang eines Elektrons vom Akzeptor-Anion zum Donor-Kation verknüpft.

Absorptions- oder Emissionsbanden können auch innerhalb eines konjugierten π -Elektronensystems einen beträchtlichen Charge-

Transfer-Charakter besitzen [388]. Ein typisches Beispiel hierfür sind die 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline I.



Elektronenverschiebung beim
längstwelligen Übergang nach
[393].

Die langwellige unstrukturierte Absorptionsbande dieser Verbindungsklasse wird einem $\pi - \pi^*$ -Übergang zugeordnet, bei dem eine beträchtliche Elektronenverschiebung in Richtung von R^1 nach R^3 , d.h. vom N-Atom 1 zur Azomethingruppe, erfolgt [389-394]. Das Dipolmoment des entsprechenden angeregten Zustandes wurde von KUZYNIA u. Mitarb. zu 7,7 D (1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin) bis 10,8 D (1,5-Diphenyl-3-p-chlorphenyl- Δ^2 -pyrazolin) aus der Lösungsmittelabhängigkeit des Fluoreszenzmaximums bestimmt [389, 390]. Sowohl die Übereinstimmung der Differenz $\Delta\mu$ zwischen diesem Dipolmoment und dem des Grundzustandes [305,306] mit dem Übergangsmoment, das aus der Oszillatorstärke von den HAMMETT-Konstanten der Substituenten an der 3-Arylgruppe [391,392] wird hierbei als Beweis für einen intramolekularen Charge-Transfer-Übergang angeführt. Diese Ergebnisse wurden auch durch LCAO-MO-Berechnungen und durch die Untersuchung der Fluoreszenzpolarisation [393,394] bestätigt.

Da analog dem angeregten Zustand das N-Atom 1 im Radikalkation das Zentrum der positiven Ladungsdichte und die Azomethingruppe im Radikalanion das Zentrum der negativen Ladungsdichte darstellt, ist für N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline ein der Gleichung (66) analoger Zusammenhang zwischen den Oxydations- und Reduktionshalbstufenpotentialen und den optischen Anregungsenergien zu erwarten. Darüber hinaus sollten auch strukturelle Einflüsse auf die STOKESsche Verschiebung und die Fluoreszenzquantenausbeute mit Hilfe elektrochemischer Ergebnisse interpretierbar sein.

Neben den 1,3,5-Triaryl- Δ^2 -pyrazolinen I wurden auch in diese Untersuchung die Verbindungen vom Typ II, III, IV und V einbezogen, die je zwei Pyrazolinringe im Molekül enthalten.

a) Polarographische Reduktion von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen

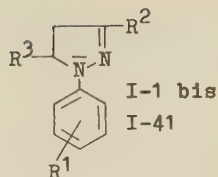
Die polarographische Reduktion einiger N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline wurde bereits in einigen Arbeiten beschrieben [263-268]. BELOUS und

BEZUGLYI fanden [263], daß 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin in 92 %-igem Methanol bei $E_{1/2} = -2,00$ V unter Aufnahme von 2 Faraday/mol reduziert wird, wobei sie als Produkt das entsprechende Pyrazolidin annehmen. Von SCHIMANSKAJA und Mitarb. wurde die Polarographie einer Reihe von in 3- oder 5-Stellung durch p-Biphenylyl-, Fluorenyl-(2)-, α - oder β -Naphthyl- und Anthryl-(9)-Gruppen [264] bzw. durch α -Furyl-, α -Thienyl- oder α -Selenienyl-Gruppen [265] substituierten N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen sowie einiger in 3-Stellung durch verschiedene Gruppierungen verknüpfter Bis- Δ^2 -pyrazolinyl-Verbindungen [266] in DMF/Benzol/Methanol-Lösungsmittelgemischen untersucht. In Analogie zu [263] wird auch hier die Aufnahme von zwei Elektronen pro Pyrazolinring angenommen. Als Reduktionsprodukt von 1,5-Diphenyl-3-styryl- Δ^2 -pyrazolin in DMF wurde von GRIMSHAW das entsprechende Radikalanion durch zyklische Voltammetrie nachgewiesen [268]. Zugabe von Phenol als Protonendonator gestaltet die polarographische Stufe hingegen irreversibel und verschiebt das Halbstufenpotential zu positiveren Werten [267]. Desgleichen bewirkt Chlor- oder Bromsubstitution infolge reduktiver Halogenidabspaltung eine Irreversibilität der ersten kathodischen Stufe [268].

Eine systematische Untersuchung des polarographischen Verhaltens von Δ^2 -Pyrazolinen in Abhängigkeit von strukturellen Faktoren in aprotischem Medium, wie sie für die Korrelation mit den spektroskopischen Eigenschaften erforderlich ist, steht jedoch noch aus. Daher wurden die Polarogramme von 61 N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen der allgemeinen Strukturformeln I bis V in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid an der Quecksilbertropfelektrode aufgenommen. Die Kurven besitzen im Potentialbereich zwischen -1,8 und -2,8 V eine bis drei Stufen (vgl. Abb. 46), deren Halbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analyse in den Tabellen 27 bis 30 aufgeführt sind.

Die logarithmische Analyse der ersten kathodischen Stufe ergibt für den überwiegenden Teil der Verbindungen Neigungen um 60 mV. Das an der Quecksilbertropfelektrode für 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 und 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl(1)]-biphenyl II-1 aufgenommene Oszillogramm weist für diese Stufe einen reversiblen Einschnitt auf. Dieses kann zusammen mit den von GRIMSHAW durch zyklische Voltammetrie erhaltenen Ergebnissen [268] als Beweis für eine einelektronische reversible Reduktion

Tabelle 27 Reduktionshalbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analysen von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen I in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid



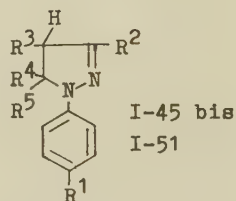
Nr.	R ¹	Verbindung		E _{1/2} [V](GKE)/dE/dlg(1/ig-1)[mV]		
		R ²	R ³		1. Stufe	2. Stufe
I-1	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,34/69	-2,59/100	-
I-2	H	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,53/80	-	-
I-3	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,49/80	-	-
I-4	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-2,49/75	-2,69/100	-
I-5	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,41/60	-2,66/65	-
I-6	H	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	-2,36/62	-2,65/75	-
I-7	H	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-2,36/60	-2,69/70	-
I-8	H	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,13/60	-2,40/60	-2,62
I-9	H	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,00/65	-2,37/50	-2,66/75
I-10	H	p-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-1,82/60	-2,35/62	-2,56/75
I-11	H	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-1,02/65	-1,56/65	-1,80/62
I-12	H	C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	-2,09/60	-2,36/80	-
I-13	H	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	-2,8	-	-
I-14	H	C ₆ H ₅	α-C ₄ H ₃ S	-2,34/62	-2,67/100	-
I-15	H	p-Cl-C ₆ H ₄	α-C ₄ H ₃ S	-1,99/65	-2,34/65	-2,64/70
I-16	H	p-Br-C ₆ H ₄	α-C ₄ H ₃ S	-1,82/62	-2,32/60	-2,60/60
I-17	H	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	α-C ₄ H ₃ S	-1,03/60	-1,59/65	-1,82/80
I-18	H	2-HO-5-Cl-C ₆ H ₃	α-C ₄ H ₃ S	-1,97/75	-2,67/100	-
I-19	H	α-C ₄ H ₃ S	α-C ₄ H ₃ S	-2,25/68	-2,62/75	-
I-20	H	α-C ₄ H ₃ S	3,4-O-CH ₂ O-C ₆ H ₃	-2,25/85	-2,65/80	-
I-21	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	α-C ₄ H ₃ O	-2,41/62	-2,67/80	-
I-22	H	O-HO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,15/80	-	-
I-23	p-CH ₃ O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,38/65	-2,69/70	-
I-24	p-CH ₃ O	C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	-2,17/67	-2,39/55	-2,62/63
I-25	p-CH ₃ O	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,17/60	-2,38/65	-2,61/70
I-26	p-CH ₃ O	C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	-2,16/60	-2,45/55	-
I-27	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	-2,38/65	-2,63/83	-
I-28	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	-2,38/62	-2,63/80	-
I-29	p-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,37/58	-2,60/80	-
I-30	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	-2,25/60	-2,37/60	-2,62/70

Fortsetzung Tabelle 27

Nr.	Verbindung			$E_{1/2}[V](GKE)/dE/dlg(i/i_{g-1})[mV]$		
	R ¹	R ²	R ³	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
I-31	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	-2,17/60	-2,38/62	-2,62/80
I-32	p-CH ₃	o-HO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,14/75	-	-
I-33	p-CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,49/85	-	-
I-34	m-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,35/60	-2,60/77	-
I-35	m-CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,48/60	-2,71	-
I-36	p-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,32/62	-2,58/56	-
I-37	p-C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-2,10/62	-2,36/55	-2,65/80
I-38	p-Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,24	-2,37	-2,60/60
I-39	m-Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,25	-2,37	-2,56/60
I-40	p-NO ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-1,29/61	-1,76	-1,94/75
I-41	α -C ₁₀ H ₇ ^{a)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,30/64	-2,54/82	-

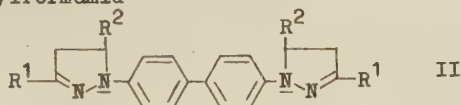
a) 1- α -Naphthyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin

Tabelle 28 Reduktionshalbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analysen von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen I in 0,1 M N(C₂H₅)₄ClO₄/Dimethylformamid



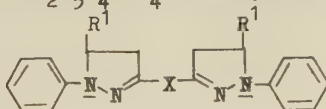
Nr.	Verbindung					$E_{1/2}[V](GKE)/dE/dlg(i/i_{g-1})[mV]$	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	1. Stufe	2. Stufe
I-45	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	-2,34/65	-2,72/70
I-46	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	-2,37/60	-2,70/65
I-47	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,22/67	≈ -2,75
I-48	CH ₃	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-2,23/58	-
I-49	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	-2,28/60	-2,57/75
I-50	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	-2,31/63	-2,58/70
I-51	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	-1,30/65	-1,86/100

Tabelle 29 Reduktionshalbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analysen von 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyle in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid



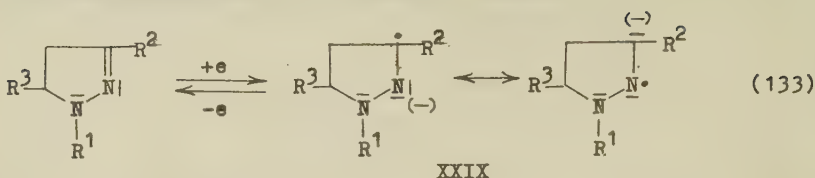
Nr.	Verbindung		$E_{1/2}[V]$ (GKE)/ $dE/dlg(1/i_{lg-1})[mV]$		
	R¹	R²	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
II-1	C_6H_5	C_6H_5	-2,35/62	-2,58/75	-
II-3	p- $CH_3O-C_6H_4$	C_6H_5	-2,49/70	-2,66/65	-
II-5	p- $CH_3-C_6H_4$	C_6H_5	-2,41/72	-2,60/75	-
II-6	C_6H_5	p-(CH_3) ₂ N- C_6H_4	-2,39/75	-2,63/62	-
II-7	C_6H_5	p- $CH_3O-C_6H_4$	-2,38/80	-2,61/80	-
II-8	p- $C_6H_5-C_6H_4$	C_6H_5	-2,10/75	-2,37/75	-2,69
II-9	p-Cl- C_6H_4	C_6H_5	-1,98/60	-2,36/70	-2,54/75
II-10	p-Br- C_6H_4	C_6H_5	-1,81/75	-2,42/100	-2,65/100
II-11	p- $NO_2-C_6H_4$	C_6H_5	-1,04/67	-1,48/29	-2,35
II-13	(CH_3) ₃ C	C_6H_5	-2,70	-	-

Tabelle 30 Reduktionshalbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analyse von in 3-Stellung verknüpften Bis-pyrazolinyl-Verbindungen III, IV u. V in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid



Nr.	Verbindung		$E_{1/2}[V]$ (GKE)/ $dE/dlg(1/i_{lg-1})[mV]$		
	R¹	X	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe
III-1	H	-	-2,26/75	-2,45/85	-
IV-1	C_6H_5	p- C_6H_4	-2,25/65	-2,40/80	-2,67/70
V	C_6H_5	p- $C_6H_4-C_6H_4$	-2,14	-2,35	-2,64

zu den Radikalanionen XXIX betrachtet werden.



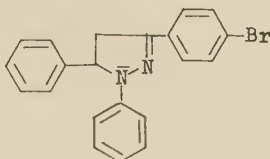
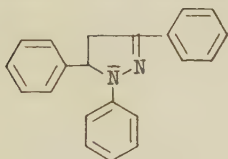
Substituenten beeinflussen das Halbstufenpotential in der allgemein für kathodische Prozesse beobachteten Weise, d.h., Elektronenakzeptoren und Vergrößerung des konjugierten π -Elektronensystems wirken sich positivierend und Elektronendonatoren negativierend auf die Lage der $E_{1/2}$ -Werte aus. Dieser Einfluß ist für Substituenten an der 3-Arylgruppe wesentlich höher als an der 1-Arylgruppe, und eine Veränderung der Substituenten am C-Atom 5 des Pyrazolins spielt nur noch eine untergeordnete Rolle. Das wird z.B. beim Vergleich von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (I-1; $E_{1/2} = -2,34$ V) mit 1,5-Diphenyl-3-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin (I-3; $E_{1/2} = -2,49$ V), 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (I-23; $E_{1/2} = 2,38$ V) und 1,3-Diphenyl-5-p-anisyl- Δ^2 -pyrazolin (I-7; $E_{1/2} = -2,36$ V) oder mit den beiden isomeren Biphenyl-Verbindungen I-8 und I-36 ($E_{1/2} = -2,13$ bzw. $-2,32$ V) deutlich. Der Austausch der 3-Phenylgruppe in I-1 gegen die α -Thienylgruppe (I-19 und I-20) erniedrigt im Gegensatz zur unbeeinflussten Oxydation $E_{1/2}^{\text{red}}$ um 90 mV.

Eine positive Verschiebung des Halbstufenpotentials ist infolge der gegenseitigen Beeinflussung der beiden C=N-Bindungen bei direkter oder über eine bzw. zwei p-Phenylengruppen erfolgter Verknüpfung von zwei Pyrazolinen in 3-Stellung (Verk. III bis V) zu erwarten. Die gegenüber I-1 gefundene Verschiebung des Halbstufenpotentials ist jedoch mit +80 mV (III) bzw. +90 mV (IV) relativ gering (Tab. 30). Offenbar wirkt die gleichzeitige Verdoppelung der negativierenden N-Atome 1 der erwarteten Stabilisierung der Radikalanionen entgegen.

Fast völlig unverändert im Vergleich zu den entsprechenden Monomeren sind die $E_{1/2}$ -Werte der in Tabelle 29 aufgeführten Verbindungen II-1 bis II-13. Die Grenzströme der ersten Stufe dieser 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyle weisen jedoch auf die Aufnahme von zwei Elektronen pro Molekül hin, wie Tabelle 31 für die Verbindungen I-1 und II-1 zeigt. Beide Pyrazolinringe

werden demnach beim gleichen Potential reduziert.

Ein abweichendes polarographisches Verhalten besitzen die halogensubstituierten Pyrazoline I-9, I-10, I-15, I-16, I-24, I-30, I-38, I-39, II-9 und II-10. Neben den für die halogenfreie Verbindung charakteristischen Stufen tritt eine positivere Stufe mit einem von der Stellung und der Art des Halogens abhängigen Halbstufenpotential auf. Abb. 46 zeigt dieses durch Vergleich der Polarogramme von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve b) mit 1,5-Diphenyl-3-p-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolin (Kurve c).



I-1; $E_{1/2} = -2,34$ u. $-2,59$ V

I-10; $E_{1/2} = -1,82; -2,35$ u.
 $-2,56$ V

Diese zusätzliche Stufe muß somit in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von GRIMSHAW [268] auf die reduktive Halogenidabspaltung zurückgeführt werden, die bei den Bromverbindungen leichter als bei den Chlorverbindungen und an der 3-Arylgruppe leichter als an den 5- oder 1-Arylgruppen erfolgt. Die hierdurch gebildeten enthalogenierten Verbindungen bestimmen die Lage der Halbstufenpotentiale der weiteren Stufen.

Auch bei den Nitro-substituierten N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen wird das Polarogramm wesentlich durch den Substituenten bestimmt. So beträgt das Halbstufenpotential der ersten Reduktionsstufe weitgehend unabhängig von anderen Substituenten $-1,30$ V für die 1-p-Nitrophenyl-Derivate I-40 und I-51 und $-1,02$ bis $-1,04$ V für die 3-p-Nitrophenyl-Derivate I-11, I-17 und II-11. Ein abweichendes Verhalten besitzen auch die zur intramolekularen H-Brücke befähigten 3-o-Hydroxyphenyl-Verbindungen I-22 und I-32. Das Reduktionshalbstufenpotential dieser Verbindungen ist um 190 mV (I-22) bzw. 230 mV (I-32) gegenüber I-1 positiv verschoben. Durch die Wasserstoffbrücke wird die Azomethingruppe positiviert, wodurch die Aufnahme eines Elektrons erleichtert und das Radikalanion stabilisiert wird.

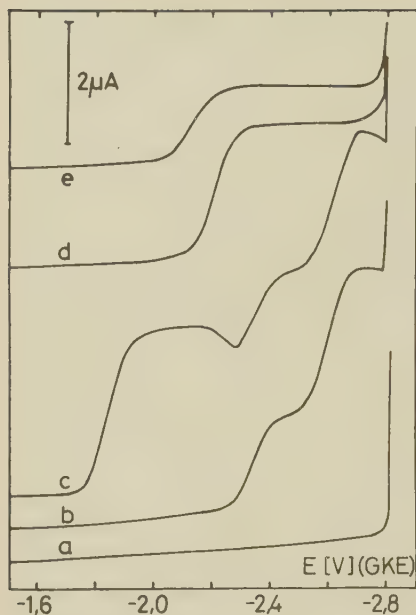
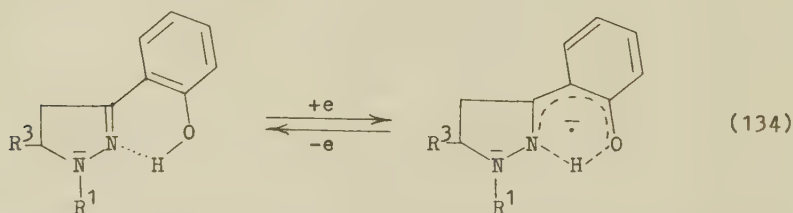


Abb. 46

Polarogramme in 0,1 M
 $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$.
 Kurve a: Grundlösung;
 Kurve b: 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -
 pyrazolin; Kurve c: 1,5-Di-
 phenyl-3-p-bromphenyl- Δ^2 -
 pyrazolin; Kurve d: 1,3,5,5-
 Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin;
 Kurve e: 1,5-Diphenyl-3-o-
 hydroxyphenyl- Δ^2 -pyrazolin.
 Konzentrationen: $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.



Eine Positivierung von $E_{1/2}^{red}$ um 310 bis 450 mV durch eine intramolekulare H-Brückenbindung wurde auch von UEHARA und NAKAYA an Azomethinen des Salicylaldehyds gemessen und zur Berechnung der Bindungsfestigkeit benutzt [395]. Außer der durch die Wasserstoffbrücke positiv verschobenen Stufe, deren Grenzstrom auf einen einelektronischen Reduktionsvorgang hinweist (s. Tab. 31), tritt in dem zugänglichen Potentialbereich bis -2,8 V keine weitere Stufe auf (Abb. 46, Kurve e).

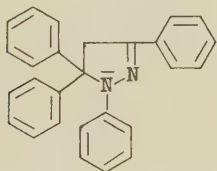
Veränderung der Arylgruppe am Kohlenstoffatom 5 des Pyrazolins beeinflusst die Lage der ersten kathodischen Stufe nur unwesentlich (vgl. Verbindungen I-1, I-6, I-7 und I-14 bzw. I-27

Tabelle 31 Grenzströme der ersten kathodischen Stufe einiger N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline an der Hg-Tropfelektrode ^{a)}

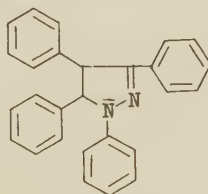
Verbindung	i_g/c [mA·l·mol ⁻¹]
I-1 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin	3,1
I-10 1,5-Diphenyl-3-p-bromphenyl- Δ^2 -pyrazolin	5,5
I-22 1,5-Diphenyl-3-o-hydroxyphenyl- Δ^2 -pyrazolin	2,5
I-47 1,3,5,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin	4,6
I-49 1,3,4,5-Tetraphenyl- Δ^2 -pyrazolin	2,5
II-1 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl	5,8

a) Höhe des Hg-Reservoirs 60 cm, Hg-Ausflußgeschwindigkeit 1,97 mg/s, Tropfzeit beim Potential der GKE 4,0 s.

bis I-29), wenn der Substituent nicht wie im Falle der Halogenverbindungen I-24, I-30 und I-31 selbst reduzierbar ist. Eine Ausnahme machen hierbei die 1,3,5,5-Tetraaryl- Δ^2 -pyrazoline I-47 und I-48. Die erste Stufe dieser Verbindungen ist im Vergleich zu I-1 stark erhöht und um 120 mV positiv verschoben (vgl. Abb. 46, Kurven a und d sowie Grenzstromvergleich in Tab. 31). Die für die übrigen Pyrazoline im Bereich von -2,5 bis -2,6 V beobachtete zweite Stufe tritt hingegen nicht auf, und nur für I-47 deutet sich bei -2,75 V eine weitere Stufe an.



I-47; $E_{1/2} = -2,22$ V



I-49; $E_{1/2} = -2,28$ V

Bei den 1,3,4,5-Tetraaryl- Δ^2 -pyrazolinen wird diese Abweichung hingegen nicht gefunden. Offenbar handelt es sich hier um einen sterischen Effekt, unter dessen Einfluß der zur zweiten irreversiblen Stufe gehörige Elektrodenprozeß in den Potentialbereich der ersten Stufe verschoben wird.

b) Zusammenhang zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren zahlreicher monomerer und dimerer N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline wurden bereits in der Literatur beschrieben und im Zusammenhang mit der Struktur diskutiert [260-262, 269, 271-274, 292, 307, 347, 377, 389-394, 396-417]. Die unmittelbare Verwendung der in diesen Arbeiten angegebenen Absorptions- und Emissionsmaxima für die Untersuchung des Zusammenhanges mit den elektrochemischen Eigenschaften ist jedoch wegen der unterschiedlichen verwendeten Lösungsmittel, die vor allem die Fluoreszenzmaxima erheblich verschieben, nicht möglich. Daher wurden die Spektren von allen hier untersuchten Pyrazolinen nochmals in Cyclohexan und Dimethylformamid gemessen. Die Absorptionsspektren weisen in Übereinstimmung mit der Literatur drei Banden mit Maxima in den Bereichen 240-260 nm, 290-325 nm und 350-480 nm auf. Die in den meisten Fällen völlig unstrukturierte zur langwelligen Absorption symmetrische Fluoreszenzbande liegt in DMF bei $\lambda_{\max} = 389$ nm (Verb. II-13) bis 546 nm (II-10). Abb. 47 zeigt als Beispiel die Spektren von 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin.

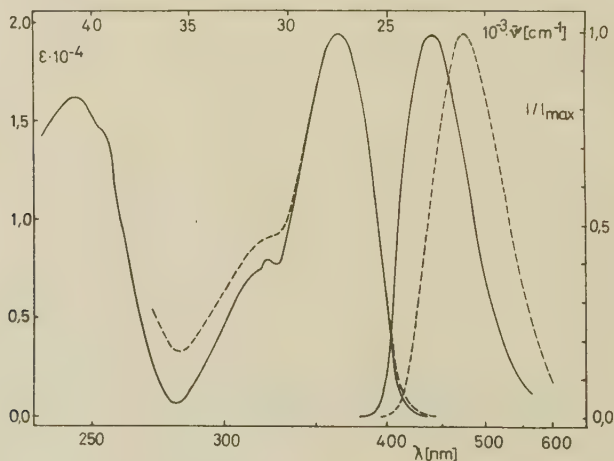


Abb. 47 Absorptions- und Fluoreszenzspektren von 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin in Cyclohexan (—) und in DMF (---).

Die Maxima der längstwelligen Absorptionsbande in DMF sowie die Fluoreszenzmaxima in Cyclohexan und DMF sind in den Tabellen 32 bis 35 der Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen der elektrochemischen Oxydation und Reduktion $\Delta E_{1/2}$ gegenübergestellt. Bedingt durch das Fehlen jeglicher Schwingungsstruktur ist die genaue Ermittlung der Energie des O-O-Überganges nicht möglich. Die Verwendung des jeweiligen Mittelwertes zwischen dem Absorptions- und Emissionsmaximum erscheint bei der erheblichen STOKESschen Verschiebung dieser Verbindungsklasse ebenfalls nicht als gerechtfertigt. Daher wurde eine Korrelation analog Gl. (131) getrennt für die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima $h \cdot \nu_{\max}^a$ bzw. $h \cdot \nu_{\max}^f$ durchgeführt. Da sich die Gestalt und Breite der Banden unter dem Einfluß von Substituenten nur wenig ändert, sollten diese Werte nur um einen konstanten Betrag gegenüber den entsprechenden O-O-Übergängen verschoben sein. So beträgt die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande in DMF bis auf wenige Ausnahmen 0,48 bis 0,53 eV.

Mit DMF als Lösungsmittel wurden für 38 der untersuchten Verbindungen die Beziehungen (135) und (136) gefunden.

$$h \cdot \nu_{\max}^a = E_{1/2} + 0,27 \pm 0,07 \text{ eV} \quad (135)$$

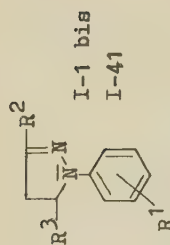
$$h \cdot \nu_{\max}^f = E_{1/2} - 0,45 \pm 0,04 \text{ eV} \quad (136)$$

Hierbei ergeben sich für die Emissionsenergien (Gl.136 und Abb.48) geringere Abweichungen von der Geraden als für die Absorptionsenergien. Offensichtlich bewirkt die unterschiedliche STOKESsche Verschiebung, die auf einer strukturbedingt verschieden starken Solvation des angeregten Zustandes beruht, eine Verbesserung der Korrelation mit den Potentialen der Bildung der ebenfalls verschieden stark solvatisierten Radikationen.

Stärkere Abweichungen von (135) und (136) sind in den meisten Fällen auf ein verändertes elektrochemisches Verhalten zurückzuführen. Das trifft insbesondere auf die 12 Halogenverbindungen (Tab. 32, 33 u. 34) infolge der reduktiven Halogenidabspaltung zu, bei denen die Konstante C der Gleichung (136) zwischen -0,04 eV (Verb. I-10) und -0,39 eV (I-30) beträgt. Bei den 3-o-Hydroxyphenyl-Verbindungen I-18, I-28 und I-32 ergeben sich durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke ebenfalls veränderte Werte von C = -0,27 bis -0,30 eV für die Fluoreszenzmaxima und von C = +0,43

Tabelle 32

Halbatenpotentiale der ersten anodischen und kathodischen Stufen, Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima sowie Vergleich zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Größen für N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline



I-1 bis
I-41

Nr.	Verbindung			$E_{1/2}$ [V] (GKE)		$\Delta E_{1/2}$ in [V] DMF		Fluor. in DMF [nm]		Fluor. in Cyclohexan [nm]		$\Delta \epsilon_{1/2}^f - \Delta \epsilon_{1/2}^f$ max (DMF) [eV]		b) [eV]
	R ¹	R ²	R ³	anod. (CH ₃ CN)	kath. (DMF)	Abs. in DMF	Abs. in DMF	Fluor. in DMF	Fluor. in Cyclohexan	Fluor. in Cyclohexan	Fluor. in Cyclohexan	$\Delta \epsilon_{1/2}^f$ max (DMF)	$\Delta \epsilon_{1/2}^f$ max (DMF)	
I-1	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,82	-2,34	3,16	359	459	428	0,46	0,22			
I-2	H	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,46	-2,53	2,99	368	444	430	0,20	0,12			
I-3	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,73	-2,49	3,22	357	447	423	0,45	0,12			
I-4	H	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	+0,71	-2,49	3,20	357	447	425	0,43	0,17			
I-5	H	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,80	-2,41	3,21	359	453	426	0,48	0,19			
I-6	H	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	+0,78	-2,36	3,14	363	460	431	0,45	0,21			
I-7	H	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	+0,81	-2,37	3,18	361	460	429	0,49	0,22			
I-8	H	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,81	-2,13	2,94	378	483	432(s) 448	0,37	0,32			
I-9	H	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,86	-2,00	2,86	369	470	440	0,22	0,20			
I-10	H	p-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,85	-1,82	2,67	370	471	442	0,04	0,20			
I-11	H	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,95	-1,02	1,97	452	620(a)	493 519	0,03(a)	0,49(a)			
I-12	H	C ₆ H ₅ -CH=CH	C ₆ H ₅	+0,78	-2,09	2,87	385	490	456	0,34	0,19			

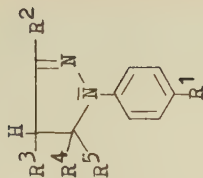
Nr.	Verbindung R ¹ R ² R ³	E_{ν_2} [V] (CKE) anod. kath. (CH ₃ N) (DMF)	ΔE_{ν_2} [V]	Abs. in DMF [nm]	Fluor. in DMF [nm]	Fluor. in Cyclo- hexan [nm]	$\Delta E_{\nu_2} -$ $h \cdot \nu_{\text{max}}^f$ (DMF) [eV]	$\Delta h \cdot$ ν_{max}^f [eV] b)
I-13	H (CH ₃) ₃ C C ₆ H ₅	+0,82 -2,8	3,62	279,5	-	-	-	-
I-14	H C ₆ H ₅ α -C ₄ H ₃ S	+0,83 -2,34	3,17	356	459	430	0,46	0,20
I-15	H p-Cl-C ₆ H ₄ α -C ₄ H ₃ S	+0,87 -1,99	2,86	365	473	441	0,24	0,21
I-16	H p-Br-C ₆ H ₄ α -C ₄ H ₃ S	+0,86 -1,82	2,68	365	474	441	0,07	0,21
I-17	H p-NO ₂ -C ₆ H ₄ α -C ₄ H ₃ S	+0,95 -1,03	1,98	445	620 ^{a)}	487 515	-0,02 ^{a)}	0,52 ^{a)}
I-18	H 2-HO-5-Cl-C ₆ H ₄ α -C ₄ H ₃ S	+0,93 -1,97	2,90	367	471	448	0,27	0,15
I-19	H α -C ₄ H ₃ S α -C ₄ H ₃ S	+0,82 -2,25	3,07	370	473	449	0,45	0,16
I-20	H α -C ₄ H ₃ S 3,4-O-CH ₂ -O-C ₆ H ₃	+0,80 -2,25	3,05	374	474	449	0,44	0,16
I-21	H p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄ α -C ₄ H ₃ O	+0,80 -2,41	3,21	355	447	422	0,44	0,19
I-22	H o-HO-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	+0,88 -2,15	3,02	359	455	435	0,30	0,13
I-23	p-CH ₃ O C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	+0,61 -2,38	2,99	369	503	457	0,53	0,28
I-24	p-CH ₃ O C ₆ H ₅ p-Br-C ₆ H ₄	+0,62 -2,17	2,79	369	503	457	0,33	0,28
I-25	p-CH ₃ O p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	+0,59 -2,17	2,76	387	528	455(S) 478	0,41	0,24
I-26	p-CH ₃ O C ₆ H ₅ -CH=CH C ₆ H ₅	+0,58 -2,16	2,74	397	542	487	0,45	0,25
I-27	p-CH ₃ C ₆ H ₅ p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	+0,74 -2,38	3,12	366	471	442	0,51	0,17

Nr.	Verbindung		R ³	$E\psi_2$ [V] (GKE) $\Delta E\psi_2$ [V] anod. kath. (CH ₃ CN) (DMF)	Abs. Fluor. in DMF [nm]	Fluor. in DMF [nm]	Fluor. in Cyclohex. he. 1 [nm]	$\Delta E\psi_2$ - $h \cdot \nu_{\max}^f$ (DMF) [eV]	$\Delta h \cdot \nu_{\max}^f$ [eV] ^{b)}
	R ¹	R ²							
I-28	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	+0,74 -2,38	366	473	442	0,50	0,18
I-29	p-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,75 -2,37	365	472	441	0,50	0,18
I-30	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	+0,76 -2,27	364	473	442	0,39	0,18
I-31	p-CH ₃	C ₆ H ₅	p-Br-C ₆ H ₄	+0,76 -2,17	365	472	441	0,31	0,18
I-32	p-CH ₃	o-HO-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,80 -2,16	364	468	445	0,29	0,13
I-33	p-CH ₃	p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,66 -2,49	361	458	436	0,44	0,13
I-34	m-CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,80 -2,35	361	464	435	0,48	0,22
I-35	m-CH ₃	p-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,70 -2,48	358	451	429	0,43	0,14
I-36	p-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,78 -2,32	373	476	448	0,50	0,16
I-37	p-C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,78 -2,11	414	492 502	460 489	0,38	0,22
I-38	p-Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,88 -2,24	362	454	427	0,39	0,17
I-39	m-Cl	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,93 -2,25	357	442	420	0,38	0,16
I-40	p-NO ₂	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+1,19 -1,29	422	537	-	0,17	-
I-41	α -C ₁₀ H ₇ ^{c)}	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,74 -2,30	362	473	444	0,42	0,17

a) Fluoreszenz in THF; b) $\Delta h \cdot \nu_{\max}^f$ = $h \cdot \nu_{\max}^f$ (Cyclohexan) - $h \cdot \nu_{\max}^f$ (DMF); c) 1- α -Naphthyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin.

Tabelle 33

Halbstufenpotentiale der ersten anodischen und kathodischen Stufen, Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima sowie Vergleich zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Größen für N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline



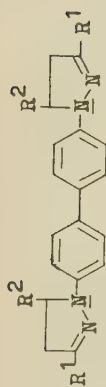
Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	E _{1/2} [V] (GKE)	Δ E _{1/2} [V]	λ _{max} [nm]	Abs. Fluor. in DMF	Fluor. in Cyclohexan	Fluor. in b)	Δ E _{1/2} - h·ν _{max} ^f (DMF) [eV]	Δ h·ν _{max} ^f [eV]
						anod. (CH ₃ CN)	kath. (DMF)						
I-45	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	+0,83	-2,34	3,17	355	408(S)	422	0,42	0,19
I-46	CH ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	+0,74	-2,37	3,11	360	414(S)	434	0,43	0,18
I-47	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,90	-2,22	3,12	359	408(S)	424	0,35	0,20
I-48	CH ₃	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,82	-2,23	3,05	364	425(S)	445	0,37	0,11
I-49	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0,91	-2,28	3,19	363	433		0,51	0,20
I-50	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	+0,83	-2,31	3,14	370	445		0,49	0,13
I-51	NO ₂	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	+1,10	-1,30	2,40	418	-	-	-	-

a) Δ h·ν_{max}^f = h·ν_{max}^f (Cyclohexan) - h·ν_{max}^f (DMF); b) S = Schulter.

a) $\Delta h \cdot \nu_{\max}^f = h \cdot \nu_{\max}^f$ (Cyclohexan) - $h \cdot \nu_{\max}^f$ (DMF); b) S = Schulter.

Tabelle 34

Halbstufenpotentiale der ersten anodischen und kathodischen Stufen, Fluoreszenz- und Absorptionsmaxima sowie Vergleich zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Größen für 4,4'-Bis-[3,5-diaryl- Δ^2 -pyrazoliny]-(1)-biphenyle



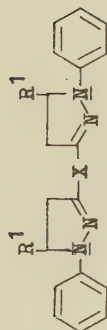
II-1 bis II-13

Nr.	Verbindung		$E_{1/2}$ [V] anod. (CH ₃ CN) kath. (DMF)	$\Delta E_{1/2}$ [V]	b) $\lambda_{\max}$ [nm]		$\Delta E_{1/2} - h \cdot \nu_{\max}^f$ (DMF) [eV]	$\Delta h \cdot \nu_{\max}^f$ [eV] a)		
	R ¹	R ²			Abs. Fluor. in DMF	Fluor. in Toluol				
II-1	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,56	-2,36	2,92	395	502(S) 522	474 494(S)	0,45	0,15
II-3	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,54	-2,49	3,03	391	497 518	465 482(S)	0,54	0,18
II-5	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,54	-2,41	2,95	396	500 520	468 490(S)	0,47	0,17
II-6	C ₆ H ₅	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	+0,55	-2,39	2,94	402	507(S) 526	477 495(S)	0,49	0,15
II-7	C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	+0,55	-2,38	2,93	397	506(S) 526	480 496(S)	0,48	0,13
II-8	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-	-2,10	-	406	500(S) 523	503	-	-
II-9	p-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,57	-1,98	2,55	405	520(S) 540	491 507	0,17	0,07
II-10	p-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,58	-1,81	2,39	404	527(S) 546	492 510	0,04	0,08
III-11	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+0,68	-1,04	1,72	494	-	635	-	-
III-13	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	+0,52	-2,70	3,22	3365	389 405(S)	392 405	0,03	0,03

a) $\Delta h \cdot \nu_{\max}^f = h \cdot \nu_{\max}^f$ (Toluol) - $h \cdot \nu_{\max}^f$ (DMF); b) S = Schulter.

Tabelle 35

Halbstufenpotentiale der ersten anodischen und kathodischen Stufen, Fluoreszenz- und Absorptionssmaxima sowie Vergleich zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Größen für Bis-[2-pyrazoliny]-(3)-Verbindungen



III bis V

Nr.	Verbindung R ¹	X	E _{1/2} [V] (GKE) anod. (CH ₃ CN)	kath. (DMF)	Δ E _{1/2} [V]	λ _{max} [nm]		Δ E _{1/2} -h·ν ^f _{max} [eV]		Δ h·ν ^f _{max} [eV] a)
						Abs. Fluor. in DMF	Fluor. in Toluol			
III-1	H	-	+0,49	-2,26	2,75	396 457	442 463	0,04		0,10
IV-1	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄	+0,73	-2,25	2,98	392 502	475 495	0,51		0,14
V	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄	+0,86	-2,14	3,00	408 500(S) 515	465 485(S)	0,52		0,24

a) $\Delta h \cdot \nu_{\max}^f = h \cdot \nu_{\max}^f (\text{Toluol}) - h \cdot \nu_{\max}^f (\text{DMF})$; b) S = Schulter.

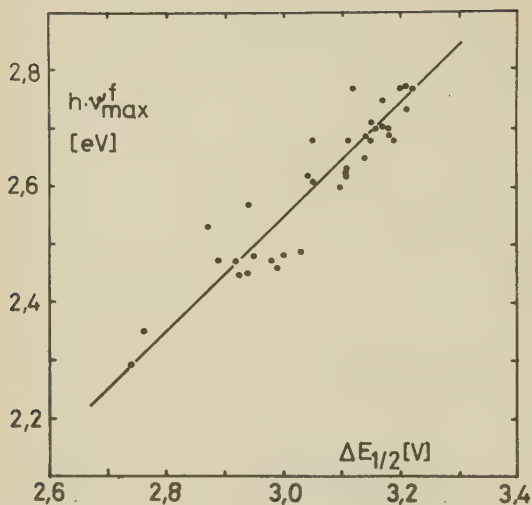


Abb. 48

Abhängigkeit der Fluoreszenzmaxima $h \cdot \nu_{\max}^f$ von der Differenz $\Delta E_{1/2}$ zwischen dem Oxydations- und dem Reduktionshalb-stufenpotential von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen.

bis +0,48 eV für die Absorptionsmaxima.

Die primäre elektrochemische Umsetzung des Substituenten ist auch die Ursache für die Abweichung der Nitro-substituierten Pyrazoline. Diese Verbindungen können nur anhand Gl.(135) überprüft werden, da sie bis auf das schwach emittierende 1-p-Nitrophenyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-40 in DMF nicht fluoreszieren. Die Differenz zwischen $h \cdot \nu_{\max}^a$ und $\Delta E_{1/2}$ ist bei den 1-p-Nitrophenyl- Δ^2 -pyrazolinen I-40 und I-41 mit 0,56 bis 0,57 eV und bei den 3-p-Nitrophenyl- Δ^2 -pyrazolinen I-11, I-17 und II-11 mit 0,78 bis 0,81 eV erheblich größer als der nach Gl.(135) erwartete Betrag von 0,27 eV. Eine analoge Erklärung trifft auch für das 1,5-Diphenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 -pyrazolin I-2 zu, dessen erste Oxydationsstufe durch die Dimethylaminogruppe bedingt ist.

Der in Abb. 48 für die übrigen Δ^2 -Pyrazoline dargestellte lineare Zusammenhang zwischen $\Delta E_{1/2}$ und $h \cdot \nu_{\max}^f$ beweist zusätzlich zu den in der Literatur angeführten Kriterien [389-394] den Charge-Transfer-Charakter des längstwelligen Überganges. Dieser Übergang ist mit einer um so niedrigeren Energie verbunden, je mehr die Elektronenakzeptoreigenschaft der Azomethingruppe durch Substituenten an der 3-Arylgruppe erhöht und damit $E_{1/2}^{\text{red}}$ positiv

verschoben wird, und je mehr die Donor-Eigenschaft des N-Atoms 1 durch Substituenten an der 1-Arylgruppe erhöht und damit $E_{1/2}^{ox}$ negativiert wird.

Während sich die Absorptionsmaxima beim Übergang von Cyclohexan nach DMF nur unwesentlich verändern, wird für die Fluoreszenzmaxima in Übereinstimmung mit der Literatur [389,390,409-411] eine beträchtliche bathochrome Verschiebung gefunden, die für die hier untersuchten Verbindungen zwischen 0,10 und 0,28 eV beträgt. Da dieser Wert um so größer ist, je mehr das Dipolmoment des Anregungszustandes gegenüber dem des Grundzustandes durch Substituenteneinflüsse erhöht ist, wurde auch hier ein Zusammenhang zu den polarographischen Daten erwartet. Die Auswertung der in Tab. 32 bis 34 aufgeführten Daten ergab jedoch keine Korrelation.

Quantenausbeuten Φ_f der Fluoreszenz von Δ^2 -Pyrazolinen wurden mehrfach bestimmt [273,274,377,392,397,408-410]. Einige Werte, die von LEAVER und RIVETT für 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoline gemessen wurden [408], sind in Tabelle 36 wiedergegeben.

Tabelle 36 Fluoreszenzquantenausbeuten nach LEAVER und RIVETT für substituierte 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazoline bezogen auf 9,10-Diphenylanthracen ($\Phi_f = 1,00$) [408]

Δ^2 -Pyrazolin-Derivat	Φ_f in Cyclohexan		Φ_f in Methanol	
	ohne O ₂	luftgesätt.	ohne O ₂	luftgesätt.
1,3-Diphenyl	1,00	0,80	0,23	0,21
1,3,4-Triphenyl-	0,97	0,78	0,25	0,22
1,3,5-Triphenyl-	1,05	0,83	0,46	0,39
trans-1,3,4,5-Tetra- phenyl-	1,02	0,82	0,83	0,65
cis-1,3,4,5-Tetraphenyl-	0,97	0,77	0,17	0,15
1,3,5,5-Tetraphenyl-	0,20	0,19	0,43	0,37
1,3,5-Triphenyl-5-methyl-	0,95	0,75	0,49	0,41
1,3-Diphenyl-5,5-di- methyl-	0,96	0,76	0,44	0,37

Aus der Tabelle geht hervor, daß die in unpolaren Lösungsmitteln (Cyclohexan) und in Abwesenheit von O₂ sehr intensive Fluoreszenz beim Übergang zu polaren Lösungsmitteln (Methanol) erheblich absinkt und in luftgesättigter Lösung um 20 bis 25 % vermindert wird. 4- und 5-ständige Substituenten besitzen einen beträchtli-

chen, offensichtlich sterischen Einfluß auf das Fluoreszenzvermögen und den genannten Lösungsmittelleffekt.

Obwohl die in den verschiedenen Arbeiten erhaltenen Werte infolge der unterschiedlichen Meßbedingungen und der z.T. nur relativen Angaben nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind, zeigt sich insgesamt ein eindeutiger Zusammenhang zu den Donor- oder Akzeptoreingeschaften der Substituenten. So erhöhen, abgesehen von den Besonderheiten der Nitrogruppe [403], positiverende Substituenten wie SO_3H oder COOR in p-Stellung der 1-Arylgruppe die Fluoreszenzquantenausbeute des 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 pyrazolins in Äthanol von 0,29 auf 0,55 bzw. 0,56 [410]. Ein analoger Einfluß von Substituenten an der 1- bzw. 3-Arylgruppe auf die relativen Quantenausbeuten von 1,4-Bis-[1,3-diaryl- Δ^2 pyrazolinyl-(5)]-benzolen und 1,4-Bis-[1,5-diaryl- Δ^2 pyrazolinyl-(3)]-benzolen wurde in Toluol gefunden [274,377,392]. So beträgt die auf das 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 pyrazolin bezogene relative Fluoreszenzquantenausbeute von 1,4-Bis-[1-phenyl-3-p-dimethylaminophenyl- Δ^2 pyrazolinyl-(5)]-benzol nur 0,26, während die der entsprechenden 3-p-Chlorverbindung 1,30 ist [274]. Von den drei isomeren in 1-, 3- bzw. 5-Stellung verknüpften Bis-[diphenyl- Δ^2 pyrazolinyl]-benzolen besitzt das 1,4-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 pyrazolinyl-(1)]-benzol die bei weitem niedrigste Quantenausbeute [274,392]. Der Vergleich mit den Struktureinflüssen auf das anodische Verhalten zeigt, daß die Fluoreszenzausbeute qualitativ mit dem Oxydationshalbstufenpotential sinkt. Das weist zusammen mit den insgesamt sehr niedrigen $E_{1/2}^{\text{ox}}$ -Werten und der sinkenden Fluoreszenzausbeute mit steigender Polarität des Lösungsmittels [397,408,410] auf eine Fluoreszenzlöschung nach einem mehrfach beobachteten Elektronentransfermechanismus [418] hin, bei dem das Pyrazolin durch einen in der Lösung vorhandenen Akzeptor in das Radikalkation überführt wird.



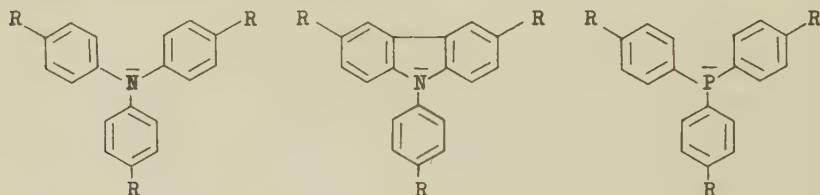
Als Akzeptor kann Sauerstoff fungieren, wobei als Endprodukt dieser Photooxydation in Benzol nach SCHRADER die entsprechenden Pyrazole gebildet werden [289]. Ebenso kann das völlige Fehlen der Fluoreszenz bei 5-p-Nitrophenyl- Δ^2 pyrazolinen [392,403] im Gegensatz zu den 1-p-Nitrophenyl- oder den 3-p-Nitrophenyl-Derivaten als Alternative zu der von NURMUCHAMETOW [403] angegebenen Erklärung, nach der die relative Lage des $n \rightarrow \pi^*$ -Niveaus

der Nitrogruppe zum emittierenden Pyrazolinzustand die Fluoreszenzfähigkeit bestimmt, auch durch einen intramolekularen Elektronentransfer erklärt werden, bei dem die 5-ständige vom π -Elektronensystem des Pyrazolins isolierte p-Nitrophenylgruppe als Akzeptor wirkt.

IV. UNTERSUCHUNGEN ZU DEN ELEKTROCHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN

WEITERER VERBINDUNGSKLASSEN

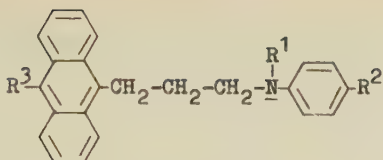
In den ersten Arbeiten zur elektrochemischen Lumineszenz, die an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt wurden, tauchte verstärkt das Stabilitätsproblem der Radikalkationen auf. Während in dem vorwiegend als Lösungsmittel benutzten Dimethylformamid sehr stabile Radikalanionen erhalten wurden, war die Lumineszenzdauer und -intensität häufig durch die schnelle Zersetzung der Radikalkationen begrenzt. Auf der Suche nach geeigneten Partnern für gemischte ECL-Systeme, die neben der Fähigkeit, stabile Radikalkationen zu bilden, auch die thermodynamischen Kriterien der ECL erfüllen sollten, wurden daher außer den Δ^2 -Pyrazolinen auch an Vertretern anderer Substanzklassen elektrochemische Messungen vorgenommen. Ausgehend von den tertiären aromatischen Aminen, deren Radikalkationen eine sehr hohe Lebensdauer besitzen können, wurden die strukturell ähnlichen Carbazole und Triarylphosphine untersucht.



Entscheidend wird die Lebensdauer der Radikalkationen auch durch die Blockierung reaktiver Zentren mittels geeigneter Substituenten erhöht. Die Substitution durch Fluor schien dafür zunächst besonders vorteilhaft zu sein, da Fluor die spektroskopischen Eigenschaften (Lage und Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzbanden) sowie die Oxydations- und Reduktionspotentiale im Vergleich zur Wasserstoffverbindung nur wenig beeinflusst.

Die Kombination eines zur Radikalanionenbildung und eines zur Radikalkationenbildung befähigten Molekülteils stellen die 1-Amino-3-[anthryl-(9)]-propan-Derivate dar.

Die elektrochemischen Eigenschaften dieser bisher unbekannten Verbindungen sind wegen der hier möglichen Bildung intramolekularer Exciplexe von besonderem Interesse.



Elektrochemische Untersuchungen wurden in geringerem Umfange auch an einigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, tertiären aromatischen Aminen, Azobenzolderivaten, Pyryliumsalzen, 2,5-Diaryloxazolen und 2,5-Diaryloxadiazolen vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen, die unmittelbar im Zusammenhang mit den ECL-Versuchen durchgeführt wurden, werden im Abschnitt V beschrieben.

1. Photochemische Synthese und anodisches Verhalten von Carbazolen und Indolo[3,2-b]carbazolen

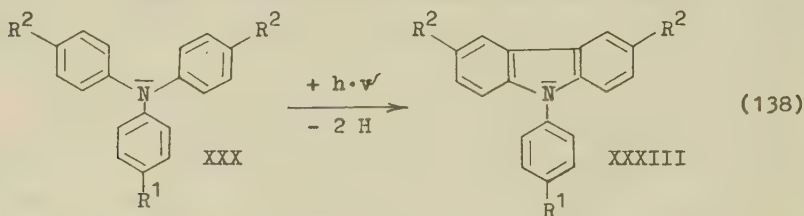
Die elektrochemische Lumineszenz des unsubstituierten Carbazols wurde bereits mehrfach beschrieben [42,56,85,86]. SANTHANAM u. Mitarb. beobachteten bei der Gleichstromelektrolyse an der Quecksilberkathode in 0,1 M $N(C_2H_5)_4J/DMF$ bei -2,7 V eine fahlblaue Emission, die nicht mit der Fluoreszenz übereinstimmte [56,85,86]. Auf irreversible Prozesse weist auch die bei der Wechselspannungsanregung von FLEET u. Mitarb. gefundene langwellige ECL des Carbazols hin [42]. Die Reaktion der Radikalanionen von N-Phenylcarbazol mit verschiedenen Oxydationsmitteln verläuft nach CHANDROSS und SONNTAG unter intensivem Aufleuchten [94], wobei auch hier neben der Fluoreszenzbande eine zusätzliche langwellige Emission nachgewiesen wurde.

Diese auf einem Kathodenprozeß des Carbazols bei -2,7 V beruhende ECL stellt keinen günstigen Ausgangspunkt für weitere Versuche dar. Vielmehr sollten aufgrund der oben erwähnten Analogie zu den Triarylaminen bevorzugt Carbazol-Radikalkationen in ECL-Systemen einsetzbar sein, wenn man die Stellungen 3, 6 und 9, die nach AMBROSE und NELSON die höchste Reaktivität besitzen [317], substituiert.

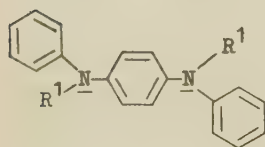
a) Photochemische Synthese

Die Synthese substituierter Carbazole ist häufig mit einem beträchtlichen präparativen Aufwand verbunden und verläuft oft mit

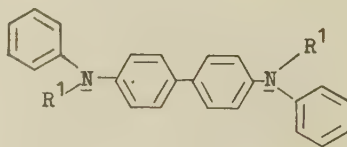
unbefriedigenden Ausbeuten [420]. Die für die Darstellung dieser Verbindungen vielfach angewendete FISCHERSche Indolsynthese kann darüber hinaus zu einem Gemisch verschiedener Isomerer führen [421,422]. Von PARKER und BARNES [423] wurde als neuer Syntheseweg die Photozyklisierung von Di- und Triaryllaminen gefunden, deren Mechanismus von GRELLMANN u. Mitarb. sowie anderen Autoren [424-431] intensiv untersucht wurde. Diese Photozyklisierung wurde bereits für die präparative Darstellung methylsubstituierter Carbazole genutzt [432,433] und sollte auch für die hier benötigten 3,6,9-trisubstituierten Verbindungen geeignet sein.



Über den Einfluß der Substituenten R^1 und R^2 auf den Ablauf dieser Reaktion ist bisher wenig bekannt. Neben der unmittelbaren präparativen Zielstellung sollte daher die Untersuchung des photochemischen Verhaltens auch Aussagen über solche Struktureinflüsse und damit über die Anwendungsbreite dieser Photozyklisierung ermöglichen. In die Untersuchungen wurden N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin-Derivate XXXI und N,N'-Diphenylbenzidine XXXII einbezogen, deren photochemische Umsetzung Indolcarbazole und Biscarbazole erwarten läßt.



XXXI



XXXII

Zur photochemischen Umsetzung wurden 200 mg bis 1 g des jeweiligen Amins XXX, XXXI oder XXXII in Äther oder n-Hexan mittels einer Quarztauchlampe oder durch eine externe UV-Lampe in Anwesenheit von Luftsauerstoff bestrahlt. Die Lösungen der Reaktions-

produkte wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet und die isolierten Carbazole massenspektrometrisch identifiziert. Im Falle der Photolyse des Di-p-anisyl-phenylamins XXX-3 und des N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-phenyldiamins XXXI-2 konnten die entsprechenden Carbazolderivate wegen der zu geringen zur Verfügung stehenden Menge an Ausgangsamin nicht in Substanz isoliert werden. Ihr Nachweis erfolgte durch UV-Spektrometrie, Massenspektrometrie und Dünnschichtchromatographie. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 37 zusammengestellt.

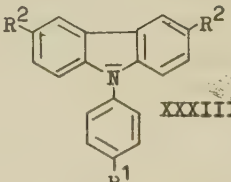
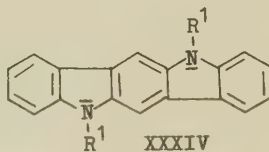
Während für die Triarylamine XXX-1 bis XXX-4 und die p-Phenylen-diamin-Derivate XXXI-1 und XXXI-2 die Photozyklisierung zu Carbazolen XXXIII und XXXIV eindeutig gesichert ist, wurden nach UV-Bestrahlung der Diarylaminobiphenyle XXX-5 bis XXX-8 und der Benzidin-Derivate XXXII-1 und XXXII-2 auch bei verlängerten Reaktionszeiten lediglich die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen. So ließ sich z.B. 3,6-Diphenyl-N-p-biphenylcarbazol XXXIII-6 als Photolyseprodukt von XXX-6 durch Dünnschichtchromatographie nicht nachweisen. Für Vergleichszwecke wurde XXXIII-6 aus dem Hydrazon von 4-Phenylcyclohexan und 4-Hydrazinobiphenyl nach dem Prinzip der FISCHERschen Indolsynthese über das 3,6-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazol dargestellt. Letzteres wird nach Dehydrierung mit Chloranil durch ULLMANN-Reaktion mit p-Jodbiphenyl in das Endprodukt XXXIII-6 überführt.

Auch durch spektroskopische Verfolgung der Bestrahlung der Verbindungen XXX-5 bis XXX-8, XXXII-1 und XXXII-2 mit weitgehend monochromatischem Licht, dessen Wellenlänge mit der des Absorptionsmaximums dieser Verbindungen übereinstimmte, konnte keine Bildung von Carbazolderivaten nachgewiesen werden.

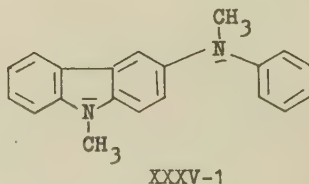
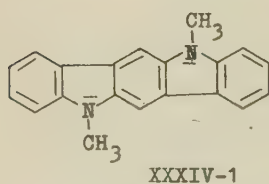
Die Ausbeute an Photozyklisierungsprodukt der Verbindungen XXX-1 bis XXX-4, XXXI-1 und XXXI-2 ist relativ gering. Durch Verlängerung der Bestrahlungsdauer konnte keine Ausbeutesteigerung erreicht werden. Die offensichtliche photochemische Instabilität der Carbazole führte dann zur Verharzung des Produktes.

Die Photozyklisierung von N,N'-Diphenyl-N,N'-dimethyl-p-phenylen-diamin XXXI-1 kann prinzipiell unter Knüpfung einer oder zweier C-C-Bindungen zu N-Methyl-3-(phenyl-methyl-amino)-carbazol XXXV-1 bzw. zu N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazol XXXIV-1 führen.

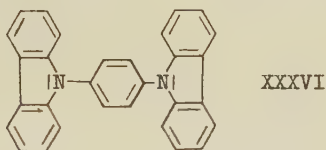
Tabelle 37 Ergebnisse der Photozyklisierung von Triarylaminen
 XXX, N,N'-Diphenyl-p-phenyldiaminen XXXI und
 N,N'-Diphenylbenzidinen XXXII in Äther

Ausgangsverbindung			$\lambda_{\max}$ [nm]	Produkt	Ausbeute [%]
Nr.	R ¹	R ²	(Cyclohexan)		
XXX-1	H	H	282	 XXXIII	38
XXX-2	F	F	288		28
XXX-3	H	OCH ₃	280		a)
XXX-4	OCH ₃	OCH ₃	299		60 ^{b)}
XXX-5	C ₆ H ₅	H	318		-
XXX-6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	344	keine	-
XXX-7	OCH ₃	C ₆ H ₅	346	Umsetzung	-
XXX-8	C ₆ H ₅	OCH ₃	329		-
XXXI-1	CH ₃		306	 XXXIV	10
XXXI-2	C ₆ H ₅		314		a)
XXXII-1	CH ₃		326	keine	-
XXXII-2	C ₆ H ₅		350	Umsetzung	-

a) Das Produkt wurde nicht in Substanz isoliert. b) Die Ausbeute bezieht sich auf das 1:1-Addukt von Tri-p-anisylamin und 3,6-Dimethoxy-N-p-anisyl-carbazol, das durch Photolyse von XXX-4 in n-Hexan oder Äther erhalten wird.



Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte jedoch, daß ausschließlich die gegenüber der Ausgangsverbindung XXXI-1 um vier Wasserstoffatome ärmere Substanz XXXIV-1 gebildet wird. In Übereinstimmung damit ergab die massenspektrometrische und dünn-schichtchromatographische Analyse, daß das nach unvollständiger photochemischer Umsetzung von N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-phenylen-diamin XXXI-2 erhaltene Substanzgemisch neben der Ausgangsverbindung nur das Diphenylderivat XXXIV-1 des Indolocarbazols enthält. Das XXXV-1 entsprechende Produkt sowie das ebenfalls denkbare 1,4-Bis-[N-carbazyl]-benzol XXXVI waren nicht nachweisbar.



N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazol XXXIV-1 besitzt wie der unsubstituierte Grundkörper, der von GROTTA und Mitarb. [434] durch thermische Zyklodehydrierung von N,N'-Diphenyl-p-phenylen-diamin an einem Pt-Mg-Kontakt dargestellt wurde, eine gelbe Farbe und zeigt im Gegensatz zum p-Phenylen-diamin-Derivat ein gut strukturiertes, aus drei Absorptionsbanden bestehendes Spektrum (vgl. Abb. 49, Kurven a und b).

Ein von den übrigen untersuchten Verbindungen abweichendes Verhalten wurde bei der Photozyklisierung von Tri-p-anisylamin XXX-4 beobachtet. Aus der Lösung von XXX-4 in n-Hexan kristallisierte bereits nach einer Bestrahlungsdauer von 30 min ein farbloses Produkt aus, das gegenüber dem Ausgangssamin XXX-4 einen um 60° erhöhten scharfen Schmelzpunkt besitzt. Im UV-Spektrum dieses Produktes ist die für Carbazolderivate typische strukturierte Bande deutlich erkennbar. Im Massenspektrum hingegen trat neben dem Molekülionen-peak $m/e = 333$ des 3,6-Dimethoxy-N-p-anisylcarbazols XXXIII-4 der intensive, zum Amin XXX-4 gehörige Peak $m/e = 335$ auf. Desgleichen zeigt das in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode aufgenommene Voltammogramm (Abb. 50, Kurve b) neben der für die Oxydation des Carbazolderivates XXXIII-4 charakteristischen zweiten und vierten Stufe auch die beiden voltammetrischen Stufen der Ausgangssub-

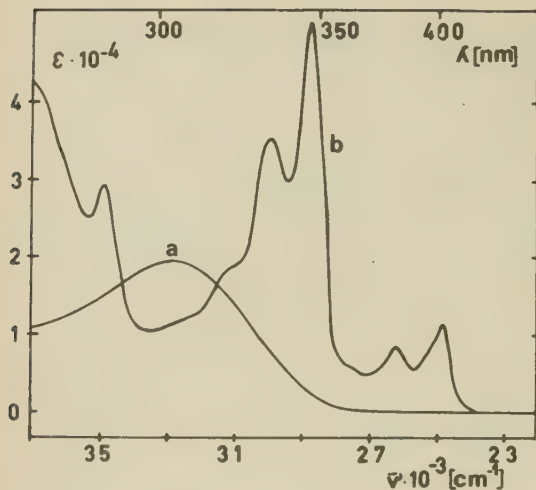


Abb. 49

Absorptionsspektrum von N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-p-phenyldiamin (Kurve a) und N,N'-Dimethylindolo[3,2-b]carbazol (Kurve b) in Tetrahydrofuran.

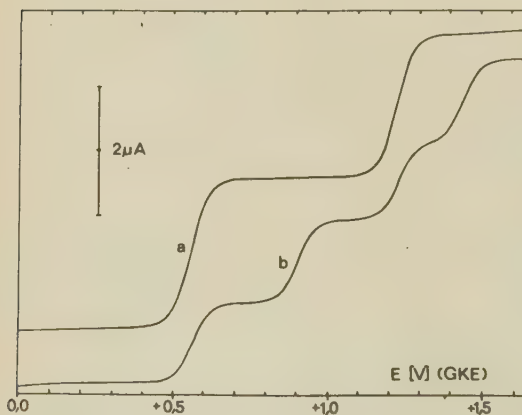


Abb. 50

Voltammogramme von Tri-p-anisylamin (Kurve a, $c = 3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und dessen photochemisches Umsetzungsprodukt (Kurve b, $c = 3,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril.

stanz, wie aus dem Vergleich mit der Kurve von XXX-4 (Abb. 50, Kurve a) ersichtlich ist. Aus der gleichen Höhe der Stufen des Polarogramms b (Abb. 50) läßt sich schließen, daß es sich bei dem Photolyseprodukt von Tri-p-anisylamin XXX-4 um ein 1:1-Addukt von XXX-4 und XXXIII-4 handelt.

Geringer Zusatz von weiterem Amin XXX-4 zu diesem Addukt bewirkt eine beträchtliche Schmelzpunktdepression. Versuche, eine Trennung

der Komponenten des Addukts durch Umkristallisation aus Methanol oder Cyclohexan zu erreichen bzw. reines 3,6-Dimethoxy-N-p-anisylcarbazol XXXIII-4 durch Verlängerung der Bestrahlungszeit darzustellen, blieben erfolglos.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß neben den bereits untersuchten unsubstituierten und methylsubstituierten Di- und Triphenylaminen [423-433] auch Methoxy- und Fluorderivate des Triphenylamins in präparativem Maßstab zu den entsprechenden Carbazolen photozyklisiert werden können. Die Elementarschritte dieser Reaktion (vgl. Abb. 51) werden offenbar nur wenig durch diese Substituenten beeinflusst.

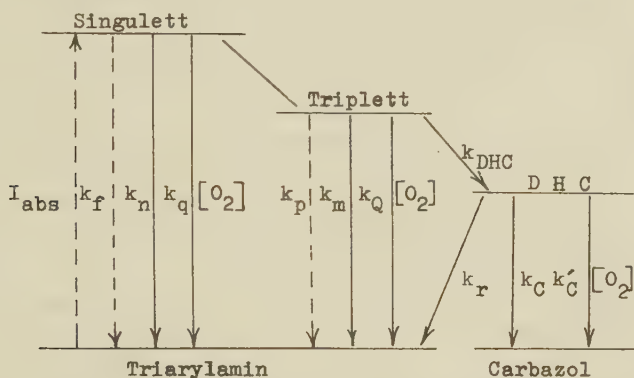
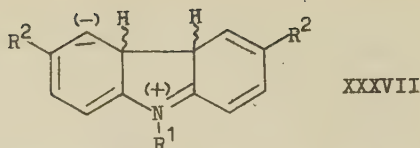


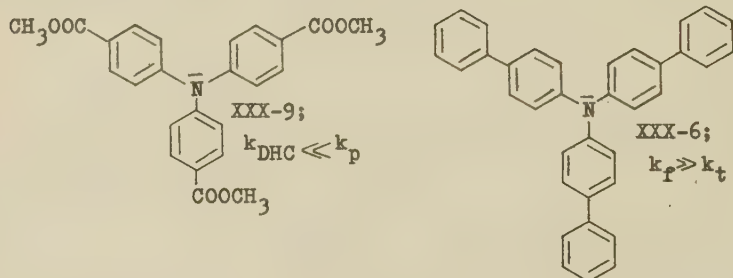
Abb. 51 Termschema der Photozyklisierung von Triarylaminen nach [430]. DHC = Dihydrocarbazol.

Die Photozyklisierung wird jedoch verhindert, wenn das Amin zwei unmittelbar miteinander verknüpfte Benzolkerne wie im Falle der Diarylaminobiphenyle XXX-5 bis XXX-8 und der Benzydinderivate XXXII-1 und XXXII-2 als Strukturelement besitzt. Nach Blitzlichtspektroskopischen Untersuchungen von FÖRSTER, GRELLMANN und LINSCHITZ [430] verläuft die photochemische Carbazolbildung über den Tripletzustand des Amins und das Dihydrocarbazol XXXVII als Zwischenstufen. Im Falle der Photozyklisierung des N-Methyl-diphenylamins zeigt XXXVII ($R^1 = CH_3$, $R^2 = H$) eine Absorptionsbande bei 610 nm.

Die wesentlichen bei Bestrahlung eines Triarylamins ablaufenden Prozesse sind in Abb. 51 wiedergegeben.



Nach diesem Termschema (Abb. 51) wird die Quantenausbeute an Carbazol dadurch bestimmt, in welchem Umfange die durch die Geschwindigkeitskonstanten k_t , k_{DHC} und k_G bzw. $k_G^1 [O_2]$ charakterisierten Elementarschritte mit den übrigen unter Lichtemission oder strahlungslos ablaufenden Prozessen konkurrieren können. Für das photostabile Tris-p-carbomethoxyphenylamin XXX-9 wiesen FÖRSTER und GRELLMANN [429,435] nach, daß in diesem Falle die Umwandlung des Triplettzustandes des Amins in das entsprechende Dihydrocarbazol nicht erfolgt.



Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, daß unter dem Einfluß der Carbomethoxy-Gruppen in den angeregten Zuständen von XXX-9, die weitgehenden C,T-Charakter besitzen sollten, die Ladungsverteilung derart verändert wird, daß der Übergang in das polare Dihydrocarbazol-Derivat XXXVII erschwert ist. Phenylgruppen als Substituenten sollten sich in dieser Hinsicht wesentlich weniger auswirken, so daß eine analoge Erklärung der photochemischen Stabilität der Verbindungen XXX-5 bis XXX-8, XXXII-1 und XXXII-2 nicht zutreffend wäre. Auch eine sterische Behinderung der Photozyklisierung durch p-ständige Substituenten ist kaum wahrscheinlich.

Beim Studium des Fluoreszenzverhaltens der Triarylamine wurde für die nicht zur Photozyklisierung befähigten Verbindungen eine erheblich höhere Fluoreszenzintensität als bei den übrigen untersuchten Aminen beobachtet. Ein solcher Effekt bei Einführung von Phenylgruppen als Substituenten wurde auch in anderen Verbindungs-

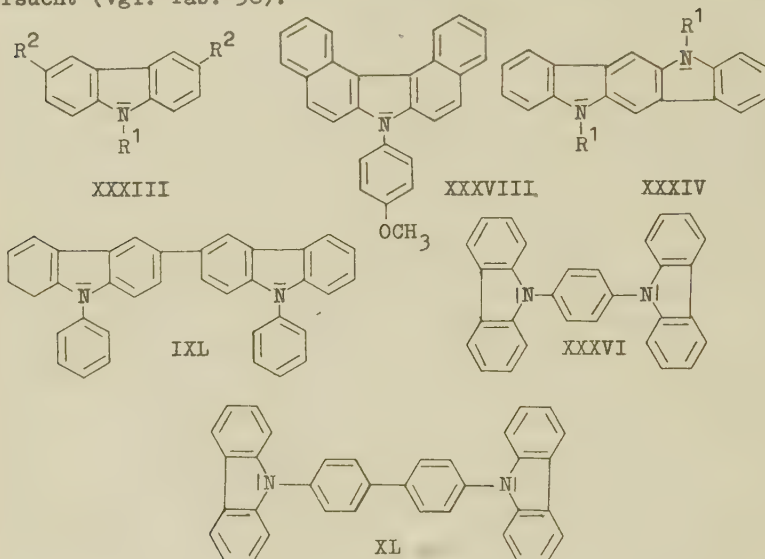
klassen nachgewiesen. So steigt die Quantenausbeute ϕ_f der Fluoreszenz bei Übergang vom Anthracen zum 9,10-Diphenylantracen in Äthanol von 0,30 auf 0,89 [228]. Gleichzeitig sinkt die Quantenausbeute ϕ_t der Triplettbildung von 0,70 auf 0,024 ab. Als entscheidende Ursache für das Ausbleiben der Photozyklisierung der Diarylaminobiphenyle XXX-5 bis XXX-8 und der Di- und Tetraarylbenzidine XXXII-1 und XXXII-2 muß somit ein ungünstiges Verhältnis von Triplettbildung zur Fluoreszenz ($k_f \gg k_t$) angenommen werden.

b) Anodische Oxydation in Acetonitril

Als Oxydationsprodukt des Carbazols wird mit Ag_2O oder KMnO_4 in Aceton 9,9'-Dicarbazyl [436-440] und mit Na_2CrO_4 oder KMnO_4 in Eisessig bevorzugt 3,3'-Dicarbazyl [440-442] gebildet. Daneben wurden trimere Produkte beobachtet [443]. Bei N-Alkyl- und N-Aryl-carbazolen erfolgt die oxydative Kupplung ausschließlich in der 3- bzw. 6-Position des Carbazols [442]. Der radikalische Charakter dieser Oxydationsvorgänge geht daraus hervor, daß die gleichen Produkte auch bei Verwendung von Tris-p-bromphenylamin-Radikalkationen oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzochinon als Oxydationsmittel [444] bzw. bei der thermischen oder photochemischen Zersetzung von N,N'-Azocarbazol [445] gefunden wurden. Erste Untersuchungen zur anodischen Oxydation von Carbazol und einiger N-substituierter Carbazolderivate in Acetonitril wurden von AMBROSE und NELSON durchgeführt [317]. Die hierbei als Primärprodukte gebildeten Radikalkationen dimerisieren sich mit sehr hoher Geschwindigkeit zu den entsprechenden 3,3'-Biscarbazylen. Weitere Angaben über das anodische Verhalten wurden kürzlich im Zusammenhang mit Versuchen zur elektrochemischen Carbazolsynthese aus p-substituierten Triphenylaminen von REYNOLD, LINE und NELSON beschrieben [446]. Die als Endprodukte der Aminoxydation gebildeten 3,6-disubstituierten N-Arylcarbazol-Radikalkationen besitzen danach eine wesentlich höhere Lebensdauer als die des unsubstituierten Carbazols.

Um den Einfluß struktureller Veränderungen auf die elektrochemischen Eigenschaften zu überprüfen, wurden außer den Verbindungen XXXIII und XXXIV, deren photochemische Synthese im vorigen Abschn. beschrieben wurde, eine Reihe weiterer Carbazole XXXIII-9 bis XXXIII-14, N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol XXXVIII sowie die zwei

Carbazyl-Reste enthaltenden Verbindungen XXXVI, IXL und XL untersucht (vgl. Tab. 38).



Die Untersuchungen zur anodischen Oxydation dieser Carbazolderivate wurden an Platin-Elektroden in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril durchgeführt. Die Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode ergab in den meisten Fällen eine gut ausgebildete Stufe. Lediglich beim 1,4'-Bis-(9-carbazyl)-benzol XXXVI und 4,4'-Bis-(9-carbazyl)-biphenyl XL konnte auch bei niedriger Konzentration infolge der Elektrodenbedeckung kein definierter Grenzstrom gemessen werden. Eine zweite auswertbare anodische Stufe wurde für das 1-p-Anisyl-3,6-dimethoxycarbazol XXXIII-4, für N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol XXXVIII, für beide Indolo[3,2-b]carbazole XXXIV-1 und XXXIV-2 sowie für das 9,9'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyl IXL gefunden. Die Halbstufenpotentiale, die Neigungen der logarithmischen Analysen und die unter konstanten Meßbedingungen erhaltenen Grenzströme sind in Tabelle 38 wiedergegeben.

Während die $dE/d\lg(i/i_g-1)$ -Werte nur eine geringfügige Aussagekraft besitzen, geht aus dem Vergleich der Grenzströme gemeinsam mit den coulometrischen Ergebnissen (Tab. 39) hervor, daß es sich bei den in 3- und 6-Position durch die Phenyl- oder Methoxygruppe bzw. Fluor substituierten Carbazolen XXXIII-2, XXXIII-4, XXXIII-6

Tabelle 38 Elektrochemisches Verhalten an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode und zyklische Voltammetrie von Carbazolderivaten in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril

Verbindung		R ²	E _{1/2} (GKE) [V]	dE/dlg $\frac{1}{1g-1}$ [mV]	lg/c ^{a)} [mA·l/mol]		Z.V. ^{c)}		
Nr.	R ¹				1. Stufe	2. Stufe		1.St.	2.St.
XXXIII-1	C ₆ H ₅	H	+1,26/62	-	12,4	-	C		
XXXIII-2	p-F-C ₆ H ₄	F	+1,38/57	-	5,4	-	A		
XXXIII-4	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ O	+0,91/70	+1,34/85	6,1	5,9	A		
XXXIII-6	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+1,18/60	-	5,6	-	A		
XXXIII-9	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	+1,23/56	-	12,4	-	C		
XXXIII-10	n-C ₃ H ₇	H	+1,18/64	-	18,0	-	C		
XXXIII-11	H	H	+1,19	-	23,4	-	C		
XXXIII-12	H	C ₆ H ₅	+1,17/60	-	6,7	-	A		
XXXIII-13	H	Cl	+1,43/88	-	12,0	-	D		
XXXIII-14	H	Br	+1,43/90	-	12,4	-	D		
XXXIV-1	CH ₃	-	+0,77/76	+1,38/80	6,8	6,8	B		
XXXIV-2	C ₆ H ₅	-	+0,92/75	+1,38/80	6,4	6,9	B		
XXXVI	-	-	+1,20 ^{b)}	-	-	-	D		
XXXVIII	-	-	+1,11/87	+1,51/94	5,2	4,8	A		
IXL	-	-	+0,98/49	+1,18/54	5,4	5,6	B		
XL	-	-	+1,20 ^{b)}	-	-	-	D		

a) Grenzströme an der rotierenden Scheibenelektrode (d = 1 mm) bei $w = 80 \text{ s}^{-1}$ und 25 °C.

b) Komplikationen durch Elektrodenbedeckung.

c) Verhalten bei der zyklischen Voltammetrie an der ruhenden Scheibe. A = Reversibilität der 1. Stufe analog Abb. 52, Kurve 2. B = Reversibilität beider Stufen analog Abb. 52, Kurve 3. C = Hinweis auf Dimerisierung analog Abb. 52, Kurve 1. D = irreversibles Verhalten.

und XXXIII-12, beim N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol XXXVIII, bei den Indolo[3,2-b]carbazolen XXXIV-1 und XXXIV-2 sowie beim Dimeren IXL mit $i_g/c \approx 6 \text{ mA}\cdot\text{l/mol}$ um einelektronische Stufen handelt. Das gleiche trifft auch auf die zweite Stufe von XXXIII-6, XXXVIII, XXXIV-1, XXXIV-2 und IXL zu.

Die Oxydation von N-Phenylcarbazol XXXIII-1 und N-p-Anisyl-carbazol XXXIII-9 sowie von 3,6-Dichlor- und 3,6-Dibromcarbazol XXXIII-13 bzw. XXXIII-14 verläuft an der rotierenden Scheibenelektrode hingegen zweielektronisch. Versuche, die Geschwindigkeitskonstante des hier zum Dimeren führenden ECE-Prozesses (s. Reaktionsschema 139) nach der Methode von MARCOUX, ADAMS und FELDBERG (siehe [309] und Abschnitt III/2) aus der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Kreisfrequenz der Elektrode für XXXIII-1 und XXXIII-9 zu bestimmen, blieben ergebnislos. Der Grenzstrom entspricht in dem verwendeten Kreisfrequenz-Bereich zwischen $31,4$ und 329 s^{-1} und Konzentrationen zwischen $1\cdot 10^{-4}$ und $5\cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ der LEVIC-Beziehung mit $n = 2$. Noch höhere Grenzströme wurden beim unsubstituierten Carbazol XXXIII-11 gemessen.

Auch die Gestalt der zyklischen Voltammogramme wird erheblich durch strukturelle Faktoren beeinflusst (vgl. Tab. 38 und Abb. 52). Während die Halogen-substituierten Carbazole XXXIII-13 und XXXIII-14 sowie die Verbindungen XXXVI und XL bei dem hier gewählten Potentialvorschub von 100 mV/s nur einen irreversiblen anodischen Peak hervorrufen, weisen die Kurven der in 3- und 6-Stellung unsubstituierten Carbazole XXXIII-1 und XXXIII-9 bis XXXIII-11 eine für den Ablauf der Dimerisierung typische Form auf, die bereits von AMBROSE und NELSON beschrieben wurde [317]. Die Kurve 1 der Abb. 52 zeigt den Kurvenverlauf am Beispiel des N-Anisylcarbazols XXXIII-9. Die beiden kathodischen Maxima bei $+1,12$ und $+0,96 \text{ V}$ entsprechen hierbei der Reduktion der Dikationen bzw. der Radikalkationen des beim anodischen Peak ($+1,24 \text{ V}$) gebildeten N,N'-Di-p-anisyl-3,3'-dicarbazyls.

Blockierung der Kohlenstoffatome 3 und 6 durch die Phenyl- oder Methoxygruppe bzw. Fluor (XXXIII-2, XXXIII-4, XXXIII-6 und XXXIII-12) verhindert die Dimerisierung und führt zu einem reversiblen Kurvenverlauf, wie für N-p-Fluorphenyl-3,6-difluorcarbazol XXXIII-2 in Abb. 52, Kurve 2 dargestellt ist. Das gilt auch für das 3,5-Diphenylcarbazol, obwohl dessen N-Atom unsubstituiert ist, und für das N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol XXXVIII. Bei

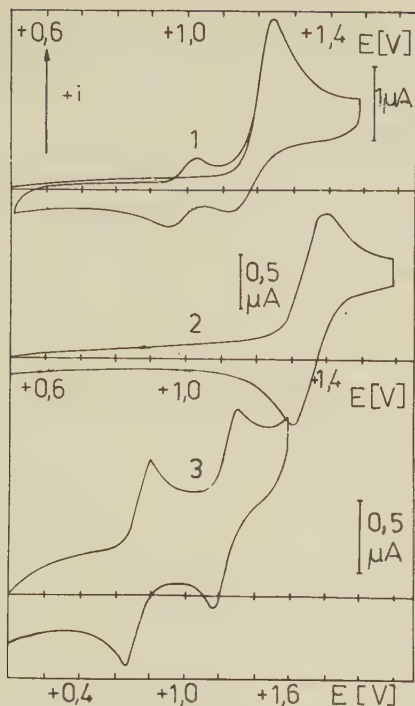


Abb. 52

Zyklische Voltammogramme ($dE/dt = 100 \text{ mV/s}$) von N-p-Anisyl-carbazol (Kurve 1, $c = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$), N-p-Fluorphenyl-3,6-difluorcarbazol (Kurve 2, $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) und N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]-carbazol (Kurve 3, $c = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in $0,1 \text{ M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$.

den Indolo[3,2-b]carbazolen XXXIV-1 und XXXIV-2 sowie dem 9,9'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyl IXL ist darüber hinaus auch der zweite Oxydationsschritt reversibel (vgl. Abb. 52, Kurve 3).

Diese Ergebnisse werden auch durch die an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode aufgenommenen oszillographischen Kurven $dE/dt = f(E)$ bestätigt. Ein abweichendes Verhalten zeigten die Halogen-substituierten Carbazole XXXIII-13 und XXXIII-14 bei der potentiostatischen Elektrolyse. Die coulometrische Verfolgung der Oxydation im Grenzstrombereich der ersten anodischen Stufe ($E = E_{1/2} + 0,15 \text{ V}$) ergab, daß hier im Gegensatz zu den Ergebnissen an der rotierenden Scheibenelektrode erheblich höhere Elektrizitätsmengen benötigt wurden als für die übrigen Verbindungen (vgl. Tab. 39).

Erhöhte Elektrizitätsmengen im Vergleich zu den aus den Grenzströmen an der rotierenden Scheibe bestimmten n-Werten wurden auch für 3,6-Diphenylcarbazol XXXIII-12 und N-p-Anisyl-dibenzo-

[c,g]carbazol XXXVII ermittelt. Die Radikalkationen dieser Verbindungen unterliegen offensichtlich langsamen Folgereaktionen. Die Oxydation von XXXIII-2, XXXIV-1 und XXXIV-2 und IXL verläuft hingegen unter Aufnahme von einem Elektron pro Molekül. Dabei wurden intensiv gefärbte Lösungen erhalten, deren Absorptionsspektren in Abb. 53 dargestellt sind.

Tabelle 39 Ergebnisse der potentiostatischen Coulometrie einiger Carbazolderivate in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril

Nr.	Verbindung R^1	R^2	Q [Faraday/mol]
XXXIII-1	C_6H_5	H	1,70
XXXIII-2	p-F- C_6H_5	F	0,99
XXXIII-12	H	C_6H_5	1,65
XXXIII-13	H	Cl	3,15
XXXIII-14	H	Br	5,95
XXXIV-1	CH_3	-	0,98
XXXIV-2	C_6H_5	-	0,94
XXXVIII	-	-	1,88
IXL	-	-	0,92

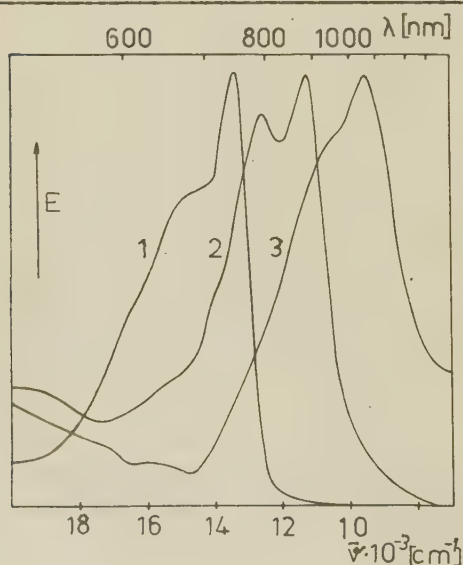


Abb. 53

Absorptionsspektren der Radikalkationen von N-p-Fluorphenyl-3,6-difluorcarbazol (Kurve 1), N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazol (Kurve 2) sowie von N,N'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyl (Kurve 3) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril.

Die Spektren sind gekennzeichnet durch eine intensive Absorptionsbande, deren Maximum bei den blauen N-p-Fluorphenyl-3,6-difluorcarbazol-Radikalkationen mit 750 nm nur wenig kürzerwellig ist als das der entsprechenden Trichlorverbindung ($\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$, [446]). Mit wachsender Ausdehnung des π -Elektronensystems wird diese Bande bathochrom verschoben. So liegt das Absorptionsmaximum der Radikalkationen der Indolo[3,2-b]carbazole XXXIV-1 und XXXIV-2 bereits bei 880 bzw. 885 nm und das des 9,9'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyls IXL bei 1050 nm. Der letztere Wert stimmt nicht überein mit dem von AMBROSE und NELSON für das Oxydationsprodukt von N-Phenylcarbazol erhaltenen Spektrum ($\lambda_{\text{max}} = 800 \text{ nm}$). Offensichtlich muß das dort beschriebene Spektrum dem Dikation des Dimeren IXL zugeordnet werden.

Während der potentiostatischen Oxydation von N-Phenylcarbazol XXXIII-1 in präparativem Maßstab schied sich ein blaugrünes Produkt an der Elektrode ab, bei dem es sich um das Perchlorat des dimeren Dikations handelte. Die Reduktion dieser Substanz mit Zinkstaub lieferte das neutrale Dimere mit einer Stromausbeute von 86 %. Eine vollständige elektrochemische Umsetzung der Ausgangssubstanz konnte jedoch infolge der starken Elektrodenbedeckung nicht erreicht werden (vgl. Tab. 39). Die Identifizierung des Produktes erfolgte durch hochauflösende Massenspektrometrie.

c) Diskussion der Struktureinflüsse auf das anodische Verhalten

Die Oxydationspotentiale der untersuchten Carbazole sind generell 0,3 bis 0,4 V positiver als die der entsprechenden Di- und Triaryllamine [197,198], wie z.B. der Vergleich von Tri-p-anisylamin ($E_{1/2} = +0,55 \text{ V}$ [198]) mit XXXIII-4 ($E_{1/2} = +0,91 \text{ V}$), von Tri-p-fluorphenylamin ($E_{1/2} = +0,98 \text{ V}$ [198]) mit XXXIII-2 ($E_{1/2} = +1,38 \text{ V}$) oder von N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin ($E_{1/2} = +0,46 \text{ V}$) mit XXXIV-1 ($E_{1/2} = +0,77 \text{ V}$) zeigt. Diese geringere Neigung der Carbazole zur Abgabe eines Elektrons ist auf die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Amin-Stickstoff in das aromatische 14- π -Elektronensystem des Carbazols zurückzuführen.

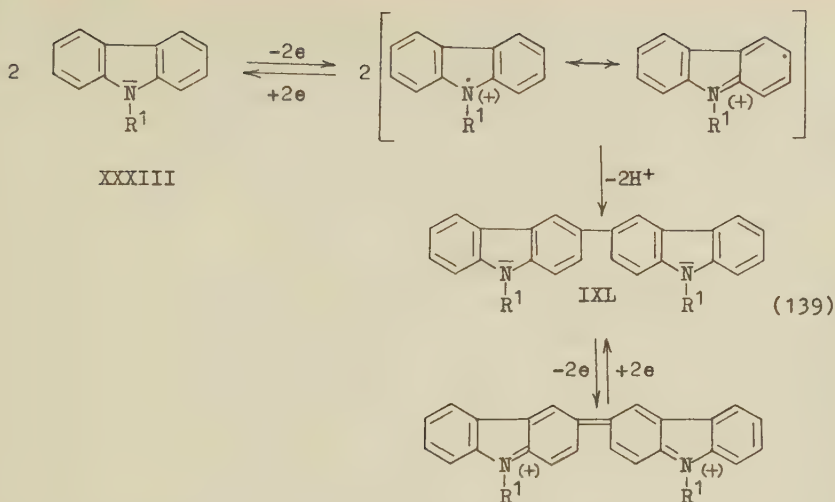
Substituenten in 3- und 6-Position bewirken infolge ihrer Elektronenakzeptor- (XXXIII-13 und XXXIII-14) bzw. Elektronendonator-Wirkung (XXXIII-4) eine erhebliche Erhöhung bzw. Erniedrigung des Halbstufenpotentials (vgl. Tab. 38). Wesentlich weniger beeinflussen Substituenten an der N-Arylgruppe das Halbstufenpotential

wie der Vergleich von XXXIII-1 und XXXIII-9 ergibt. Als Ursache hierfür ist die sterisch bedingte Verdrillung der Phenylgruppe gegenüber der Carbazolebene anzusehen, die nach Vergleich mit dem sterisch analog gebauten 9,10-Diphenylantracen [344] zwischen 60 und 70° betragen sollte. Die N-Arylgruppe kann daher nur wenig zur mesomeren Stabilisierung der Radikationen beitragen und induktive Effekte von Substituenten nur in geringem Maße weiterleiten.

Hieraus resultiert auch das unterschiedliche elektrochemische Verhalten der Biscarbazyl-Verbindungen XXXVI, IXL und XL. Beide Molekülhälften des 9,9'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyls IXL können sich nahezu in einer Ebene anordnen. In seinen elektrochemischen Daten ähnelt es somit den Biphenylderivaten vom Typ des N,N,N',N'-Tetramethylbenzidins, die ebenfalls zwei reversible um 0,15 bis 0,20 V voneinander getrennte anodische Stufen aufweisen [197], und deren Radikalkationen wie die von IXL eine langwellige Absorptionsbande bei 1000 bis 1100 nm besitzen (vgl. Abschnitt III/8). Die Konjugation zwischen den beiden über einen bzw. zwei Benzolringe verknüpften 9-Carbazyl-Gruppen in XXXVI bzw. XL ist durch die Verdrillung der C-N-Bindungen hingegen weitgehend unterbunden, so daß die mesomere Stabilisierung der Radikalkationen kaum größer als beim N-Phenylcarbazol XXXIII-1 ist. Daraus folgt sowohl das relativ positive Halbstufenpotential von XXXVI und XL im Vergleich zu IXL als auch die hohe Reaktivität der Radikalkationen, die durch Reaktion in den Positionen 3 und 3' zu Dimeren oder Oligomeren von geringer Löslichkeit und damit zur Elektrodenbedeckung führt.

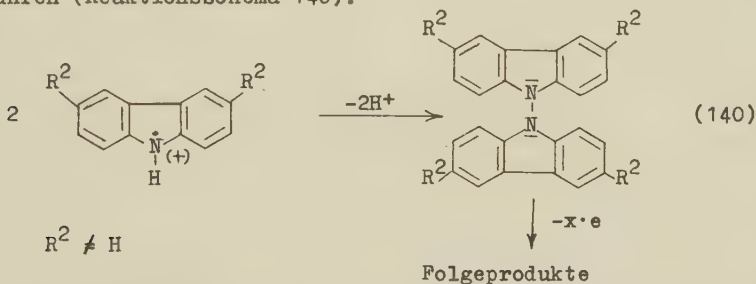
Der von AMBROSE und NELSON [317] für die anodische Dimerisierung von Carbazolen angegebene ECE-Mechanismus (Reaktionsschema 139) wird auch durch unsere Untersuchungen bestätigt.

Sowohl die aus dem polarographischen Grenzstrom für N-Phenyl- und N-p-Anisylcarbazol (XXXIII-1 und XXXIII-9) bestimmte Elektronenzahl ($n = 2$) als auch die eindeutige Identifizierung von IXL sowie die Verhinderung der Reaktion durch Substitution der 3- und 6-Position beweisen den Reaktionsablauf. Die relativ hohe Stabilität der Radikalkationen von 3,6-Difluor-9-p-fluorphenylcarbazol XXXIII-2 zeigt, daß die Reaktivität der hier blockierten, zum Carbazolstickstoff paraständigen Kohlenstoffatome 3 und 6 sehr viel größer ist als die Reaktionsfähigkeit anderer Atome



des Radikalkations. Neben der Blockierung dieser Positionen durch Methoxy-, Phenyl- oder Halogen-Substituenten oder durch Benzo-kondensation beim N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol XXXVIII wird die Dimerisierungstendenz entsprechend Reaktionsschema (139) auch durch Vergrößerung des π -Elektronensystems vermindert. Die Radikalkationen von IXL sowie die der Indolo[3,2-b]carbazole XXXIV-1 und XXXIV-2 sind daher stabil, obwohl die reaktiven C-Atome nicht substituiert sind.

Die elektrochemische Oxydation der am Stickstoff unsubstituierten Carbazole XXXIII-12 bis XXXIII-14 sollte in Analogie zur Oxydation mit Jod oder KMnO_4 [439] zu den entsprechenden 9,9'-Dicarbazylen führen (Reaktionsschema 140).



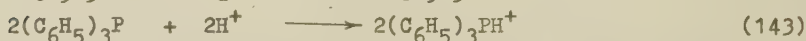
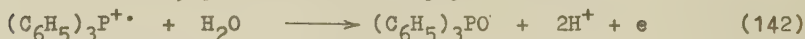
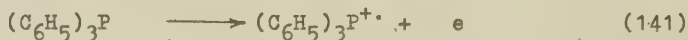
Diese Reaktion wird offensichtlich durch die Substituenten R^2 erheblich beeinflusst. Während die Radikalkationen von XXXIII-12

($R^2 = C_6H_5$) in dem Zeitbereich der zyklischen Voltammetrie noch stabil sind und erst im Verlaufe der etwa 1/2 Std. dauernden potentiostatischen Oxydation weiterreagieren, wird für die Verbindungen XXXIII-13 und XXXIII-14 ($R^2 = Cl$ bzw. Br) bereits an der rotierenden Scheibenelektrode ein der Elektronenzahl $n = 2$ entsprechender Grenzstrom gemessen (vgl. Tab. 38).

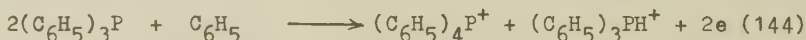
2. Anodisches Verhalten von Triarylphosphinen

Triarylamine können in aprotischem Medium zu sehr stabilen Radikalkationen oxydiert werden, die in gemischten ECL-Systemen einsetzbar sind (vgl. Abschnitt V). Diese Eigenschaft der Amine läßt die Vermutung zu, daß der Ersatz des Stickstoffatoms durch den im Periodensystem darunterstehenden Phosphor ebenfalls zu geeigneten ECL-Partnern führt.

Die anodische Oxydation von Triphenylphosphin wurde bereits mehrfach untersucht [447-450]. Während HORNER und HAUFE fanden, daß Triphenylphosphin an Platinelektroden in Acetonitril nicht oxydiert wird [447], wird nach MATSCHINER, KRAUSE und KRECH an einer Kohleplaste-Anode in Anwesenheit von Wasser Triphenylphosphinoxid gebildet [448]. Letztere Reaktion wurde auch für Platinelektroden durch SCHIAVON u. Mitarb. bestätigt [449].



In Anwesenheit von Benzol führt die Oxydation zum Tetraphenylphosphoniumkation [449].



Das dem Tetraphenylbenzidin entsprechende Produkt, das in Analogie zur Triphenylamin-Oxydation entstehen sollte, wurde nicht gefunden. Auch konnte das als Primärprodukt angenommene und offensichtlich sehr reaktive Radikalkation des Triphenylphosphins nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Donor-Substituenten sollten eine Stabilisierung des Radikalkations bewirken. Daher wurden in unseren Versuchen Methoxy- und Dimethylamino-Derivate des Triphenylphosphins^{a)} verwendet. Die

^{a)} Für die Proben der Triarylphosphine danke ich Herrn Doz. Dr. G. TOMASCHESKI.

Ergebnisse der voltammetrischen und coulometrischen Messungen sind in Tabelle 40 angegeben.

Tabelle 40 Anodische Halbstufenpotentiale, Neigungen der logarithmischen Analysen und zur vollständigen Oxydation im Grenzstrombereich der ersten Stufe erforderliche Elektrizitätsmengen einiger Triarylphosphine in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$



Nr.	Verbindung		$E_{1/2}(\text{GKE})/dE/d\lg \frac{1}{1g-1}$		Coulometrie Faraday/mol
	R^1	R^2	1. Stufe [V]	2. Stufe [mV]	
XLI-1	C_6H_5	C_6H_5	+1,26/152	-	0,66 ^{b)}
XLI-2	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	$\approx +1,5^{\text{a)}$	-	-
XLI-3	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	$\approx +1,6^{\text{a)}$	-	-
XLI-4	$p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	$p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	+0,71/61	+0,95/62	0,99
XLI-5	$p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4$	C_6H_5	+0,75/61	+1,03/64	0,96
XLI-6	$\text{R}^1=\text{R}^2=\alpha\text{-[4-(CH}_3)_2\text{N-C}_{10}\text{H}_7]$		+0,73/60	+0,90/65	1,87

a) Kein gut ausgebildeter Grenzstrom.

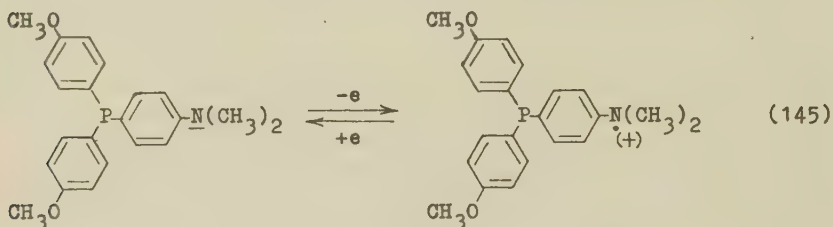
b) entnommen aus [449].

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von SCHIAVON u. Mitarb. [449] wurde an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode für Triphenylphosphin XLI-1 eine langgestreckte irreversible anodische Stufe bei $E_{1/2} = +1,26$ V beobachtet. Weder durch zyklische Voltammetrie noch mittels der Oszillographie konnten Radikalkationen als Oxydationsprodukte nachgewiesen werden. Die p-Anisylphosphine XLI-2 und XLI-3 ergeben nur einen kontinuierlichen Stromanstieg ohne Grenzstrombereich, wobei die voltammetrischen Kurven dieser Substanzen nur schwer reproduzierbar waren.

Die Dimethylamino-substituierten Triarylphosphine XLI-4 bis XLI-6 werden in zwei reversiblen Stufen oxydiert, wie aus den Oszillogrammen und der logarithmischen Analyse hervorgeht. aus den zyklischen Voltammogrammen sind jedoch bei $dE/dt = 100$

mV/s bereits typische Anzeichen irreversibler Folgereaktionen ersichtlich. Die Ergebnisse der potentiostatischen Coulometrie im Grenzstrombereich der ersten Stufe beweisen für XLI-4 und XLI-5 einen einelektronischen Oxydationsprozeß. Tris- α -[4-dimethylamino-naphthyl]-phosphin XLI-6 wird hingegen zweielektronisch oxydiert. Bei der potentiostatischen Umsetzung traten kurzzeitig intensive Färbungen der Lösungen auf, die den Radikalkationen zugeordnet werden können. Für eine Aufnahme der Absorptionsspektren reichte die Lebensdauer dieser Teilchen jedoch nicht aus.

Aus dem Verhalten der Verbindungen XLI-4 bis XLI-6 geht hervor, daß die Oxydation hier nicht am Phosphoratom erfolgt, sondern am Stickstoffatom der Dimethylaminogruppen (Gl. 145).



Das Radikalkation wird durch Mesomerie mit dem Phosphoratom und den beiden übrigen Arylgruppen nur unwesentlich stabilisiert, so daß das anodische Halbstufenpotential von XLI-4 bis XLI-5 annähernd mit dem von Dimethylanilin (+0,79 V) übereinstimmt. Offensichtlich ist das nichtbindende Orbital am Phosphor nicht befähigt, in Konjugation mit den aromatischen π -Elektronen zu treten oder die Konjugation zwischen den Arylgruppen zu vermitteln.

Dieses geht auch aus dem Photoelektronenspektrum von Dimethylphenylphosphin hervor, das von SCHÄFER und SCHWEIG gemessen wurde [45]. In dem Spektrum ist das entartete höchste besetzte Orbital des Benzols wie das nichtbindende Orbital des Trimethylphosphins nahezu unverändert erkennbar. Im Dimethylanilin führt die Wechselwirkung dagegen zu einer Aufspaltung in drei Orbitale mit deutlich veränderten Ionisierungsenergien.

Bei der Oxydation des Triphenylphosphins ist das Fehlen der Mesomerie zwischen dem primär oxydierten Phosphoratom und den Phenylgruppen als Ursache dafür anzusehen, daß anstelle der Benzidinanalogen Produkte Triphenylphosphinoxid oder quartäre Phosphoniumionen entstehen.

Bei Verwendung von Triarylphosphinen als Radikalkationen-Partner in gemischten ECL-Systemen ist somit keine Verbesserung der Lumi-

neszenzeigenschaften zu erwarten. Das wurde durch Versuche mit 9,10-Diphenylanthracen, Rubicen und 7,14-Diphenyl-acenaphtho-[1,2-k]fluoranthren bestätigt. Während für die Systeme dieser Kohlenwasserstoffe mit Triphenylphosphin und dessen Methoxyderivaten XLI-1 bis XLI-3 keine ECL nachweisbar war, wurde mit den Dimethylaminoderivaten XLI-4 bis XLI-6 eine schwache Emission gefunden, deren Intensität allerdings geringer war als bei Einsatz anderer para-substituierter Dimethylaniline.

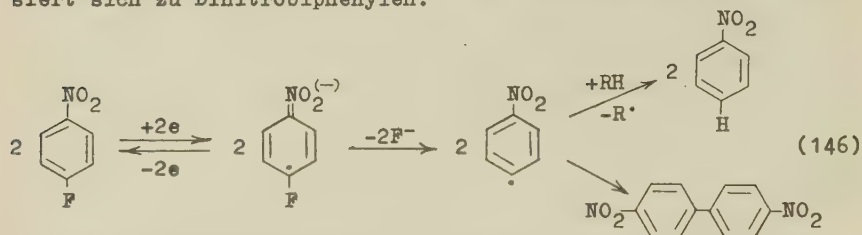
3. Eignung der Fluorsubstitution zur Blockierung reaktiver Positionen in aromatischen Radikalanionen

Die C-F-Bindung ist gegen chemische Angriffe sehr häufig resistenter als die C-H-Bindung. Ein typisches Beispiel hierfür ist das Polytetrafluoräthylen. Es wurde daher im Rahmen der Untersuchungen zur elektrochemischen Lumineszenz geprüft, in welchem Maße durch gezielte Fluorsubstitution eine Erhöhung der Stabilität von Radikalanionen erreicht werden kann.

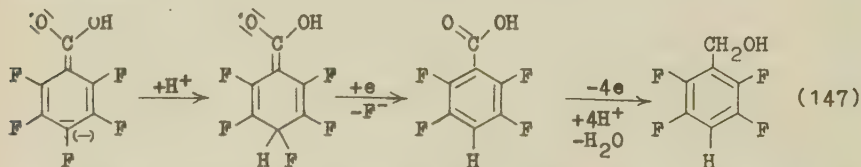
Die blockierende Wirkung von Fluor in Bezug auf die anodische Dimerisierung wurde von NELSON und ADAMS für Tri-p-fluorphenylamin beschrieben [198] und wurde auch im Abschnitt IV/1 am Beispiel des 3,6-Difluor-9-p-fluorphenylcarbazols deutlich. Sehr stabile Radikalkationen wurden weiterhin von COLEMAN u.a. bei der anodischen Oxydation von Oktafluornaphthalin in 0,1 M $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HSO}_3\text{F}$ beobachtet [452]. Der stabilisierende Effekt beruht hier offensichtlich darauf, daß Fluor als austretende Gruppe bei anodischen Oxydations- und Substitutionsreaktionen nicht geeignet ist.

Andererseits wurde über die kathodische Spaltung der C-F-Bindung mehrfach berichtet [453-463]. Im Gegensatz zu Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen ruft dieser Prozeß im allgemeinen keine gesonderte polarographische Stufe hervor, sondern ist an das Vorhandensein anderer reduzierbarer Gruppen geknüpft. Eine kathodische Entfluorierung wurde bei fluorierten Nitroverbindungen [461], Carbonylverbindungen [454,455,458,462], Nitrilen [460,463] und ungesättigten oder aromatischen Kohlenwasserstoffen [456,457,459] nachgewiesen. In Abhängigkeit von der Struktur der Substrate und den Elektrolysebedingungen werden verschiedene Mechanismen angenommen. NELSON u. Mitarb. geben eine unmittelbare Abspaltung von Fluorid aus den Radikalanionen von Monofluornitrobenzolen an [461]. Das dabei entstehende Nitrophenyl-Radikal stabilisiert sich durch

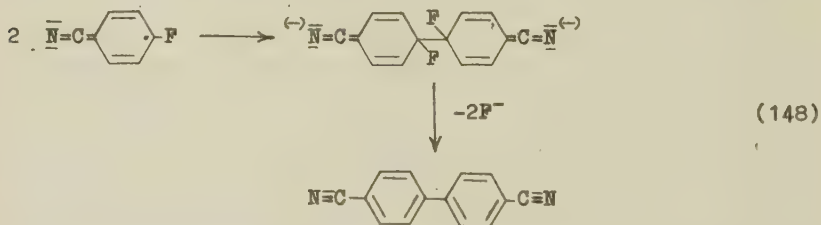
Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom Lösungsmittel oder dimerisiert sich zu Dinitrophenylen.



Eine vorgelagerte Protonierung des Radikalanions wird hingegen von DRAKESMITH für die Reduktion von Pentafluorbenzoesäure zu Tetrafluorbenzylalkohol [455] und von CAMPBELL für die Reduktion von fluorierten Benzolen, Biphenylen und Naphthalinen [459] vorgeschlagen.



Auch eine Dimerisierung kann der Fluoridabspaltung vorangehen, wie HAWLEY u. Mitarb. an fluorierten Benzonitrilen zeigten [460].



Um weitere Aussagen über den Einfluß der Struktur auf diese irreversible Reaktion fluorierter Aromaten zu erhalten, wurde eine Reihe von Fluorverbindungen mit verschiedenen reduzierbaren Gruppen in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4$ /Dimethylformamid elektrochemisch untersucht. Zum unmittelbaren Vergleich wurden in einigen Fällen die fluorfreien Verbindungen einbezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 41 aufgeführt. Die Halbstufenpotentiale der Verbindungen liegen in Abhängigkeit von der reduzierbaren Gruppe (Nitro-, Azo-, Azomethin- oder Carbonylgruppe bzw. C-J-Bindung oder aromatisches

Tabelle 41 Ergebnisse der Polarographie und der potentiostatischen Coulometrie für einige aromatische Fluorverbindungen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$

Verbindung	$E_{1/2}$ (GKE) [V]	$dE/dlg \frac{1}{1-g}$ [mV]	Coulometrie ^{a)} [Faraday/mol]	
			Reduktion	Oxydation d.Produkt.
3,2,4-Trinitro-4-fluorazobenzol	-0,40	70	1,76	-
4-Nitrobenzal-4-fluoranilin	-0,90	60	1,17	0,64
1-Fluor-2,4-dinitrobenzol	-0,90	68	1,25	0,05
m-Dinitrobenzol	-0,90	60	0,99	0,73
4-Fluornitrobenzol	-1,20	65	1,15	0,00
Nitrobenzol	-1,20	72	0,98	0,77
4-Fluorjodbenzol	-1,65	150	2,42	0,00
Jodbenzol	-1,72	80	1,10	0,00
4,4'-Difluorbenzophenon	-1,80	54	2,16	0,00
Benzophenon	-1,81	68	1,79	0,00
9-p-Fluor-phenyl-anthracen	-1,94	80	0,95	-
9-Phenylanthracen	-1,94	80	0,94	-
4-Fluoracetophenon	-2,08	77	1,56	-

a) Die potentiostatische Reduktion erfolgte bei $E_{1/2}$ -0,15 V und die Oxydation des Produktes bei $E_{1/2}$ +0,15 V.

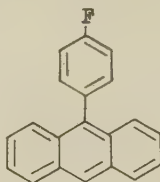
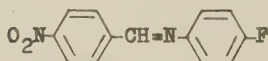
IV-Elektronensystem) zwischen -0,40 und -2,08 V. Aus der Tabelle ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den Halbstufenpotentialen für die erste kathodische Stufe der fluorierten und der fluorfreien Verbindungen, und auch der Vergleich der Grenzströme und des weiteren Verlaufes der Polarogramme ließ keinen signifikanten Einfluß des Fluors erkennen.

Zum gleichen Ergebnis führte die zyklische Voltammetrie am hängenden Quecksilbertropfen. Bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s wurde für die erste Reduktionsstufe von 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol, p-Nitrofluorbenzol, 4,4'-Difluorbenzophenon und 9-p-fluorphenyl-anthracen ein reversibler Kurvenverlauf gefunden, wobei das Verhältnis der Peakströme $i_p^{anod.}/i_p^{kath.}$ annähernd mit dem der analogen fluorfreien Verbindung übereinstimmte. 4-Fluor-

jodbenzol, Jodbenzol und 4-Fluoracetophenon rufen unter diesen Bedingungen nur einen kathodischen Peak hervor.

Ein deutlicher Einfluß des Fluors wurde hingegen bei den coulometrischen Messungen sichtbar, die an einer großflächigen Quecksilberkathode vorgenommen wurden (vgl. Tab. 41). Für die Reduktion der Fluoraromaten wurden in fast allen Fällen höhere Elektrizitätsmengen verbraucht als für die analogen fluorfreen Substanzen, jedoch wurden im Gegensatz zu analogen Untersuchungen in Acetonitril [461] keine definierten n-Werte erreicht. Die Rückreaktion ließ sich in keinem Falle quantitativ durchführen, da die Radikalanionen sich auch bei den unfluorierten Verbindungen langsam zersetzten. Das wurde vor allem bei negativerem Reduktionshalbstufenpotential deutlich. Die anfangs tiefgefärbten Lösungen der Radikalanionen entfärbten sich im Verlaufe der etwa eine Stunde dauernden Versuche. Am Beispiel des Nitrobenzols und des m-Dinitrobenzols ist jedoch ersichtlich, daß Fluor die Reoxydation zur Ausgangsverbindung verhindert. Während z.B. m-Dinitrobenzol zu weinroten relativ stabilen Radikalanionen reduziert wird, ergab die Elektrolyse von 2,4-Dinitrofluorbenzol eine rotviolette trübe Lösung, die durch anodische Oxydation nicht wieder in die Ausgangsverbindung überführt werden konnte. Zwischen Nitrobenzol und p-Nitrofluorbenzol besteht eine ähnliche Differenz.

4,4'-Difluorbenzophenon und Benzophenon unterscheiden sich in ihrem coulometrischen Verhalten nur geringfügig, in beiden Fällen wurden tiefgrüne Lösungen der Ketylanionen erhalten, die sich im Verlaufe der Elektrolysen jedoch entfärbten. In der Produktlösung von 4,4'-Difluorbenzophenon ließen sich jedoch eindeutig freie Fluoridionen nachweisen, die im Kathodenprozeß abgespalten wurden. Keine Anzeichen einer reduktiven Entfluorierung waren bei der potentiostatischen Reduktion im Grenzstrombereich der ersten Stufe von 4-Nitrobenzal-4-fluoranilin und 9-p-Fluorphenyl-anthracen erkennbar.



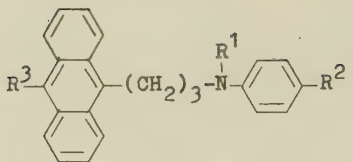
Bei beiden Verbindungen befindet sich die reduzierbare Gruppe (Anthracen- π -Elektronensystem bzw. Nitrogruppe) nicht im gleichen aromatischen Ring wie das Fluor. Offensichtlich bleibt in den Radikalanionen die negative Ladungsdichte am C-Atom 4 der p-Fluorphenylgruppe zu gering für die Fluorideliminierung nach einem der drei Mechanismen (146) bis (148).

Ogleich der geringe Umfang dieser Untersuchungen eine Analyse der Reduktionsprodukte und eine Aufklärung der Reduktionsmechanismen nicht erlaubte, so ist doch eindeutig sichtbar, daß bei Einsatz fluorierter Aromaten in ECL-Systemen mit Komplikationen im kathodischen Bereich gerechnet werden muß. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von NELSON u. Mitarb. ist die Fluoridabspaltung aus aromatischen Radikalanionen ein relativ langsamer Prozeß, der erheblich von der Stellung des Fluors und der Struktur des π -Elektronensystems abhängt.

Eine Stabilisierung von Radikalkationen durch Fluorsubstitution kann sich in gemischten ECL-Systemen durchaus vorteilhaft bemerkbar machen. Darüber hinaus ist eine günstige Wirkung jedoch auch in einheitlichen ECL-Systemen denkbar, wenn die Reaktionszentren der Radikalanionen und der Radikalkationen wie im Falle der Δ^2 -Pyrazoline oder der 1-Amino-3-(9-anthryl)-Propanderivate (Abschn. IV/4) nicht übereinstimmen.

4. Darstellung und elektrochemische Eigenschaften von N,N-disubstituierten 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivaten

WELLER und ZACHARIASSE zeigten, daß die Bildung von Exciplexen durch Elektronentransfer ein energetisch sehr vorteilhafter Weg zur Erzeugung angeregter Zustände mit hoher Ausbeute sein kann [119] (vgl. Abschnitt II/6). Eine besonders hohe Wahrscheinlichkeit besitzt dieser Prozeß, wenn er innerhalb eines Moleküls ablaufen kann. Nach den Ergebnissen von CHANDROSS und THOMAS [464], OKADA u. Mitarb. [465,466], ITOH u. Mitarb. [467,468] sowie CHUANG und EISENTHAL [469,470] werden intramolekulare Exciplexe besonders dann beobachtet, wenn Donor und Akzeptor über drei Methylengruppen miteinander verknüpft sind. Diese Voraussetzung ist für die hier beschriebenen Propanderivate XLII und XLIII erfüllt.

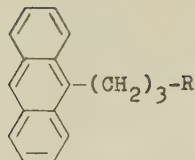


XLII

$R^1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$

$R^2 = \text{H}, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$

$R^3 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$



XLIII

$R = \text{Phenothiazinyl-(9)}$

Phenoxazinyl-(9)

Carbazyl-(9)

Wie für analoge intermolekulare Molekülkomplexe im angeregten Zustand gefunden wurde, hängen Bindungszustand und Fluoreszenzverhalten von den Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften der Komponenten ab [230,234,471]. Das Maximum der Exciplexemission läßt sich daher nach REHM und WELLER quantitativ mit Hilfe der polarographischen Halbstufenpotentiale des Donors D und des Akzeptors A beschreiben [234].

$$^1(\text{A}^-\text{D}^+)^{\ddagger} \longrightarrow \text{A} + \text{D} + h \cdot \nu_{\text{max}} \quad (132)$$

$$h \cdot \nu_{\text{max}} = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}) - 0,15 \pm 0,10 \text{ eV} \quad (66)$$

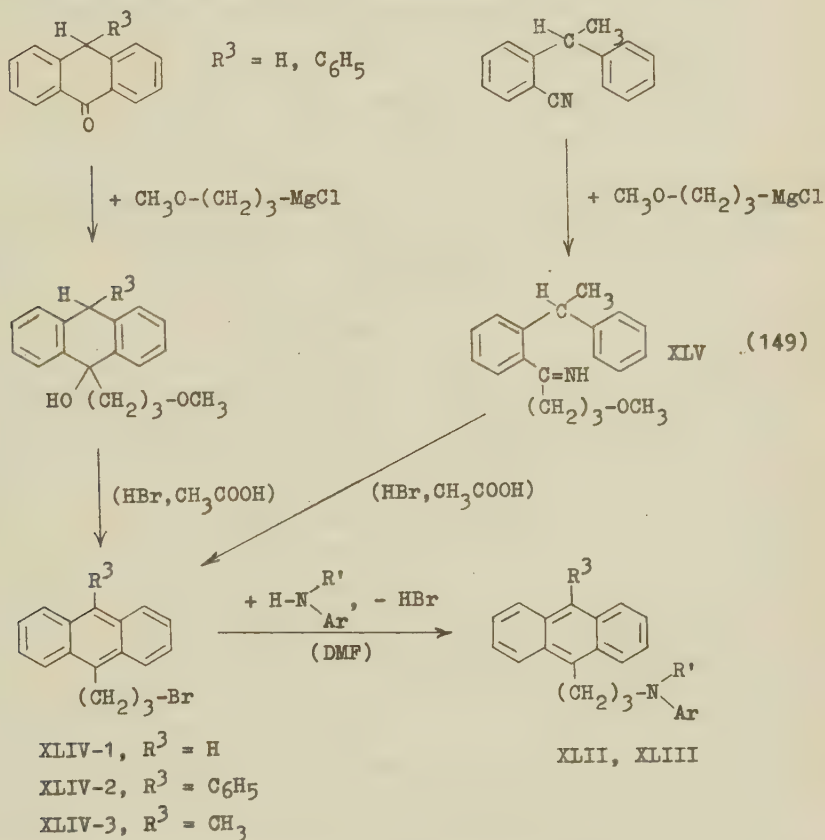
Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zu den Struktureinflüssen auf die Bildung und Eigenschaften intramolekularer angeregter Molekülkomplexe $^1(\text{A}^--(\text{CH}_2)_3\text{D}^+)^{\ddagger}$ ist somit das elektrochemische Verhalten dieser Verbindungen von besonderem Interesse.

Aus dem elektrochemischen Verhalten der Verbindungen XLII und XLIII in aprotischem Medium sollte weiterhin hervorgehen, ob in Analogie zum angeregten Zustand auch bei den Radikalionen $\text{A}^--(\text{CH}_2)_3\text{D}^+$ bzw. $\text{A}^{\cdot-}-(\text{CH}_2)_3\text{D}$ eine Wechselwirkung zwischen beiden Molekülteilen A und D erfolgt.

a) Darstellung der N,N-disubstituierten 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate

CHANDROSS und THOMAS synthetisierten ω -Dialkylaminopropyl-naphthaline durch Reduktion der entsprechenden N,N-disubstituierten 3-Naphthyl-propionamide mit LiAlH_4 [464]. Dieser Weg ist prinzipiell auch für die Verbindungen XLII und XLIII durchführbar, jedoch erwies sich in Anlehnung an CRAIG und ZIRKLE, die eine Reihe von 9- ω -Dialkylaminopropyl-anthracenen darstellten

[472], die Umsetzung der entsprechenden sekundären aromatischen Amine oder Heterozyklen mit 9- ω -Brompropyl-anthracen XLIV-1, 9- ω -Brompropyl-10-phenyl-anthracen XLIV-2 bzw. 9- ω -Brompropyl-10-methyl-anthracen XLIV-3 als vorteilhafter. Der Syntheseweg ist im Reaktionsschema (149) wiedergegeben.



Das Grignardreagens des Methyl- β' -chlorpropyläthers wurde mit Anthron bzw. Phenylanthron umgesetzt. Der intermediär gebildete tertiäre Alkohol wurde durch Behandlung mit 48proz. HBr in Eisessig unter Dehydratisierung und gleichzeitiger Ätherspaltung in das 9- ω -Brompropyl-anthracen XLIV-1 bzw. 9- ω -Brompropyl-10-phenyl-anthracen XLIV-2 überführt.

Zur Darstellung von 9- ω -Brompropyl-10-methyl-anthracen XLIV-3

wurde ein anderer, ebenfalls von CRAIG und ZIRKLE [472] beschriebener Weg gewählt, der allgemein für die Synthese von 9,10-Dialkylanthracen-Derivaten anwendbar ist [473]. Hierbei wird β -Methoxypropyl-magnesiumchlorid mit 2-(α -Methyl-benzyl)-benzonitril zum Zwischenprodukt XLV umgesetzt. Dieses Imin geht bei Behandlung mit 48proz. HBr/Eisessig unter Ringschluß und Ätherspaltung in das Anthracenderivat XLIV-3 über.

Die N,N-disubstituierten 1-Amino-3-(9-anthryl)-propane XLII und XLIII wurden schließlich durch mehrstündiges Erhitzen von XLIV mit den entsprechenden sekundären aromatischen Aminen, Phenothiazin, Phenoxazin oder Carbazolkalium in Dimethylformamid erhalten. Die Ausbeuten dieser letzten Stufe nach Reinigung durch Säulenchromatographie und mehrfaches Umkristallisieren aus Benzin bzw. Äthanol sowie die Schmelzpunkte der erstmalig dargestellten Verbindungen sind in Tab. 42 zusammengestellt.

Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Massenspektrometrie. Neben dem Molekülionenpeak (Tab. 42) treten bei allen Verbindungen zahlreiche intensive Fragmentationenpeaks auf, die durch Abbau der aromatischen Ringe oder der aliphatischen Gruppierungen zustande kommen. Charakteristisch für die Struktur von XLII und XLIII ist hierbei vor allem die Spaltung der zum N-Atom bzw. zum Anthryl-Rest α -ständigen Bindungen der Propan-Brücke.

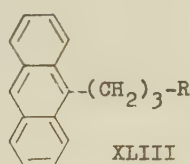
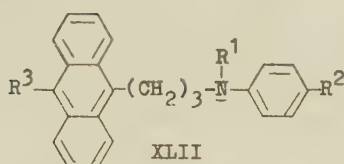
Außer der Massenspektrometrie liefern das Absorptions- und Fluoreszenzverhalten sowie die elektrochemischen Daten (s.u.) eindeutige Identitätsbeweise für die Verbindungen.

b) Elektrochemische Untersuchungen

Das anodische Verhalten der N,N-disubstituierten 1-Amino-3-(9-anthryl)-propane XLII und XLIII wurde in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril-Leitelektrolytlösung mit Hilfe der Voltammetrie, der potentiostatischen Coulometrie und der Oszillographie untersucht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 43 und 44 zusammengestellt.

Für sämtliche Verbindungen wurde an der rotierenden Scheibenelektrode eine gut ausgebildete Oxydationsstufe zwischen +0,535 V (XLII-3) und +1,15 V (XLIII-3) gefunden. Darüber hinaus tritt mit Ausnahme von XLIII-3 eine zweite Stufe zwischen +1,10 und +1,32 V auf. Die Neigungen der logarithmischen Analyse und die lineare Abhängigkeit des Grenzstromes von der Quadratwurzel aus der Kreisfrequenz der rotierenden Elektrode weisen für die erste Stufe auf

Tabelle 42 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate



	R ¹	R ²	R ³	F. [°C] umkrist. aus ^{a)}	Ausbeute [%] ^{b)}	MS M ⁺
XLII-1	CH ₃	H	H	107, B	25	325
XLII-2	CH ₃	CH ₃	H	114, B	32	339
XLII-3	CH ₃	CH ₃ O	H	121, B	29	335
XLII-4	CH ₃	C ₆ H ₅	H	150, B	11	401
XLII-5	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	126, Ä	42	369
XLII-6	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	180, Ä	7	415
XLII-7	CH ₃	CH ₃ O	C ₆ H ₅	148, B	43	431
XLII-8	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	178, B	20	477
XLII-9	C ₂ H ₅	H	H	78, B	26	339
XLII-10	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ O	H	141, B	8	447
R						
XLIII-1	Phenothiazinyl-(9)			151, B	6,5	417
XLIII-2	Phenoxazinyl-(9)			138, B	7	401
XLIII-3	Carbazyl-(9)			195, B	23	385

a) Ä = Äthanol; B = Benzin (60/70 °C)

b) Ausbeute nach Säulenchromatographie und Umkristallisation

einen diffusionsbegrenzten reversiblen Einelektronenprozeß hin.

Durch zyklische Voltammetrie an der ruhenden Platin-Scheibe bei einer Potential-Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s wurde die Reversibilität für die N-p-Anisyl- und die N-p-Biphenyl-Ver-

Tabelle 43 Halbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analyse der voltammetrischen Oxydation in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril an einer rotierenden Pt-Scheibenelektrode und der polarographischen Reduktion in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid an der Quecksilbertropfelektrode für 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate

R ¹	R ²	R ³	$E_{1/2}[V](GKE)/dE/dlg(i/i_{g-1}) [mV]$				
			Oxydation			Reduktion	
			1. Stufe	2. Stufe	Ver- gleichs- verb. ^{a)}	1. Stufe ^{b)}	
XLII-1	CH ₃	H	H	+0,83/75	+1,32/100	+0,79	-1,98/62
XLII-2	CH ₃	CH ₃	H	+0,70/59	+1,25/62	+0,68	-1,98/62
XLII-3	CH ₃	CH ₃ O	H	+0,54/63	+1,23/56	+0,52	-1,98/60
XLII-4	CH ₃	C ₆ H ₅	H	+0,74/63	+1,25/58	+0,76	-1,97/53
XLII-5	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	+0,55/62	+1,15/68	+0,52	-2,01/63
XLII-6	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	+0,74/53	+1,10/65	+0,76	-2,02/61
XLII-7	CH ₃	CH ₃ O	C ₆ H ₅	+0,54/62	+1,20/64	+0,52	-1,97/60
XLII-8	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,76/63	+1,21/59	+0,76	-1,97/61
XLII-9	C ₂ H ₅	H	H	+0,74/59	+1,25/56	+0,76	-1,98/60
XLII-10	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ O	H	+0,61/56	+1,24/61	+0,61	-1,98/55
R							
XLIII-1	Phenothiazinyl-(9)			+0,74/80	+1,18/ ^{c)}	+0,73	-1,99/60
XLIII-2	Phenoxazinyl-(9)			+0,61/56	+1,23/56	+0,59	-1,92/51
XLIII-3	Carbazyl-(9)			+1,15/ ^{c)}	-	+1,12	-1,98/68

a) Zum $E_{1/2}$ -Vergleich wurden folgende Verbindungen gewählt [197,317, 474-477]: N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dimethyl-p-anisidin, 4-Dimethylaminobiphenyl, Danisylamin, N-Methyl-phenothiazin, Phenoxazin und N-Äthylcarbazol.

b) Die Oxydations- und Reduktionshalbstufenpotentiale betragen unter gleichen Bedingungen für 9-Methylantracen +1,25 V bzw. -1,98 V [385] und für 9,10-Dimethylantracen +1,05 V bzw. -2,03 V [111,344].

c) Elektrodenbedeckung.

bindungen XLII-3 bis XLII-8 und XLII-10 sowie für die Phenothiazinyl-(9)- und Phenoxazinyl-(9)-Derivate XLIII-1 und XLIII-2 ebenfalls nachgewiesen. Abb. 54 zeigt dies am Beispiel des 1-(N-Methyl-N-p-anisyl)-amino-3-(9-anthryl)-propan XLII-3. Die Verbindungen XLII-1, XLII-2, XLII-9 und XLIII-3 weisen hingegen unter diesen Bedingungen nur einen anodischen Peak im Bereich der 1. Stufe auf.

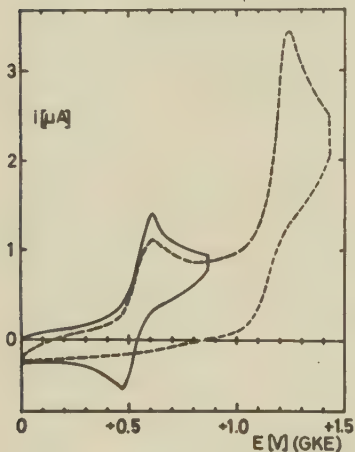


Abb. 54

Abb. 54 Zyklisches Voltammogramm von 1-(N-Methyl-N-p-anisyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-3 ($c = 2,9 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril ($dE/dt = 100$ mV/s).

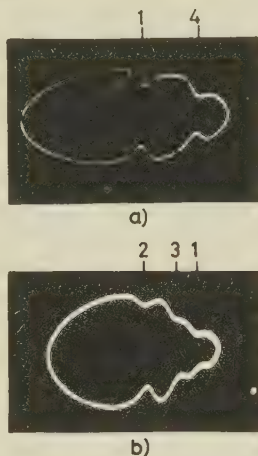


Abb. 55

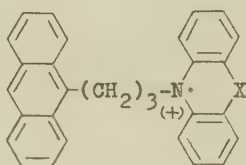
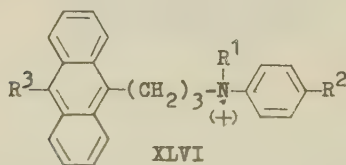
Abb. 55 Oszillographische Kurven $dE/dt = f(E)$ an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode ($\omega = 78,5 \text{ s}^{-1}$) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril für 1-(N-Methyl-N-p-bi-phenyl)-amino-3-[10-phenyl-anthryl-(9)]-propan XLII-8 (Kurve a, $c = 2,34 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und 1-(N-Äthyl-N-phenyl)-amino-3-(9-anthryl)-propan XLII-9 (Kurve b, $c = 8,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

Aus den an der rotierenden Scheibenelektrode aufgenommenen oszillographischen Kurven $dE/dt = f(E)$ geht mit Ausnahme von XLIII-3 für alle untersuchten Verbindungen Reversibilität des Primärschrittes der Elektrodenreaktion hervor (vgl. Abb. 55 a u. b, Einschnitt 1). Die Oszillogramme der N-Phenyl-Verbin-

dungen XLII-1 und XLII-9 enthalten zwei weitere reversible Einschnitte (Abb. 55 b, Einschnitte 2 u. 3), die von den durch anodische Dimerisierung gebildeten Benzidinderivaten XLVIII-1 und XLVIII-2 (s. u.) herrühren.

Die potentiostatische Oxydation im Grenzstrombereich der ersten Stufe führt zu intensiv gefärbten Produkten, wobei für die überwiegende Zahl der Verbindungen Elektrizitätsmengen von annähernd 1 Faraday/mol verbraucht wurden (vgl. Tab. 44). Abweichungen wurden lediglich bei XLII-1 und XLII-9 (ca. 2 Faraday/mol in Anwesenheit von Pyridin) und XLIII-3 (5,72 Faraday/mol) beobachtet.

Diese Ergebnisse beweisen insgesamt, daß die erste Oxydationsstufe auf die Bildung von Radikalkationen zurückzuführen ist. Der Vergleich der Halbstufenpotentiale mit denen von N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Dimethyl-p-anisidin, 4-Dimethylaminobiphenyl, Dianisylamin, N-Methyl-phenothiazin, Phenoxazin bzw. N-Äthylcarbazol [197,317,474-477] (vgl. Tab. 43) ergibt eine gute Übereinstimmung. Somit wird im ersten Oxydationsschritt ein Elektron aus dem Donorteil (aromatisches Amin oder Heterozyklus) unter Bildung der Radikalkationen XLVI bzw. XLVII entfernt.



XLVII-1, X=S; XLVII-2, X=O

Der Akzeptorteil (Anthracen) beeinflusst diesen Prozeß offensichtlich nicht wesentlich, wie aus der geringen Differenz zwischen den anodischen Halbstufenpotentialen von XLII bzw. XLIII und den $E_{1/2}$ -Werten der entsprechenden Donorkomponenten hervorgeht (vgl. Tab. 43). Größere Abweichungen für XLII-1 und XLIII-3 sind auf irreversibles Verhalten oder abweichende Untersuchungsbedingungen zurückzuführen.

Eine intramolekulare Stabilisierung der Radikalkationen durch das Anthracen sollte aus den Absorptionsspektren dieser Oxydationsprodukte hervorgehen, die jeweils im Anschluß an die potentiostatische Oxydation aufgenommen wurden. Die Kurven besitzen für die Radikationen XLVI im sichtbaren bzw. nahen IR-Spektralbereich ei-

ne oder zwei Absorptionsbanden (vgl. Abb. 56 und 57). Da in allen Fällen eine langsame Zersetzung der Oxydationsprodukte beobachtet wurde, können Extinktionskoeffizienten nicht genau angegeben werden. Die Lage der Banden hängt erheblich von den Substituenten R^1 und R^2 ab, wie aus der Tabelle 44 ersichtlich ist. Donor-Substituenten und Vergrößerung des Π -Elektronensystems verschieben die längstwellige Bande bathochrom.

Tabelle 44 Ergebnisse der coulometrischen Messungen und Absorptionsmaxima der Radikalkationen XLVI für 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate in Acetonitril

	R ¹	R ²	R ³	Coulometrie ^{a)} Q [Faraday/mol]	λ _{max} [nm] (Radikalkationen XLVI)		
XLII-1	CH ₃	H	H	0,96 2,05 ^{b)}	1045	922	473
XLII-2	CH ₃	CH ₃	H	0,98	611	-	-
XLII-3	CH ₃	CH ₃ O	H	0,97	510(S)	483	-
XLII-4	CH ₃	C ₆ H ₅	H	0,97	638	-	-
XLII-5	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	1,05	510(S)	481	-
XLII-6	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	1,04	640	-	-
XLII-7	CH ₃	CH ₃ O	C ₆ H ₅	0,91	510(S)	481	-
XLII-8	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	0,94	640	-	-
XLII-9	C ₂ H ₅	H	H	0,93 1,92 ^{b)}	1040	912	471
XLII-10	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ O	H	1,03	745	436	-
	R						
XLIII-1	Phenothiazinyl-(9)			0,99			
XLIII-2	Phenoxazinyl-(9)			1,02			
XLIII-3	Carbazyl-(9)			5,72			

a) Für die vollständige anodische Umsetzung im Grenzstrombereich der ersten Stufe benötigte Elektrizitätsmenge Q .

b) Zusatz äquimolarer Mengen an Pyridin.

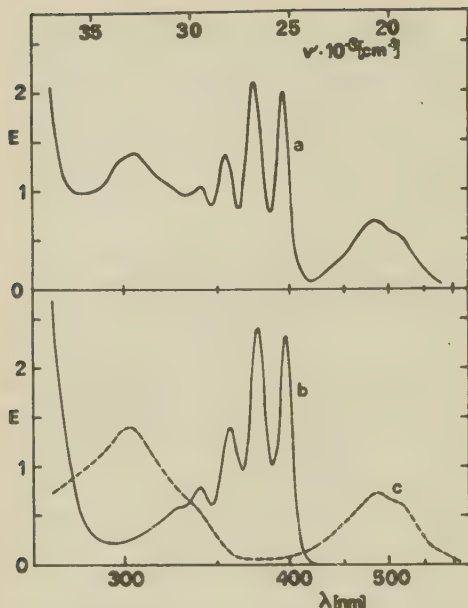


Abb. 56

Absorptionsspektren von 1-(N-Methyl-N-p-anisyl)-amino-3-(9-anthryl)-propan XLII-3 (Kurve b), dessen Radikalkation XLVI-3 (Kurve a) und des Radikalkations von N,N-Dimethyl-p-anisidin (Kurve c) in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$.

Der Substituent R^3 am Anthracengerüst ist hingegen ohne Einfluß auf die Absorptionsmaxima des Amin-Radikalkations XLVI. Der in Abb. 56 vorgenommene Vergleich der Spektren der Radikalkationen des 1-(N-Methyl-N-p-anisyl)-amino-3-(9-anthryl)-propans XLII-3 (Kurve a) und des N,N-Dimethyl-p-anisidin-Radikalkations bei 304 und 483 nm unverändert auch bei XLVI-3 vorhanden sind. Demgegenüber ergibt der Spektrenvergleich von XLII-3 und XLVI-3, daß die Oxydation des Aminteils auch die Lage der Anthracenbanden nicht wesentlich beeinflußt (vgl. Abb. 56, Kurven a und b). Eine intramolekulare Wechselwirkung der beiden durch die aliphatische Brücke verknüpften Molekülteile im Radikalkation XLVI kann unter den Versuchsbedingungen ausgeschlossen werden.

Besonders langwellige Absorptionsmaxima besitzen die gelben Oxydationsprodukte der N-Phenyl-Verbindungen XLII-1 und XLII-9 (λ_{max} 1045 bzw. 1040 nm; vgl. Tab. 44). Das Spektrum des Oxydationsproduktes von XLII-1 (Abb. 57) ist nahezu identisch mit dem

des N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin-Radikalkations ($\lambda_{\max} = 1018 \text{ nm}$, 897 nm, 472 nm, 457 nm und 433 nm), das bereits beschrieben [380, 397] und unter den von uns gewählten Bedingungen zum Vergleich nochmals aufgenommen wurde. Neben einer geringfügigen bathochromen Verschiebung der längstwelligsten Bande wird in dem Oxydationsprodukt von XLII-1 lediglich die Schwingungsstruktur partiell gelöscht, so daß die Maxima bei 457 nm und 433 nm nur noch als Schultern erkennbar sind.

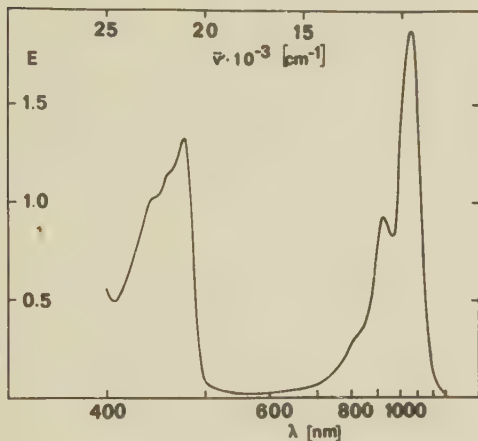
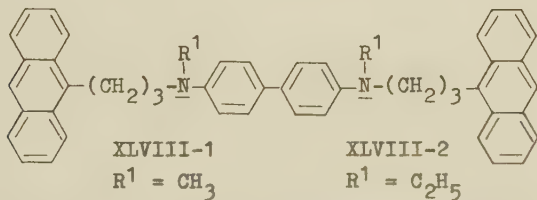


Abb. 57

Absorptionsspektrum des Oxydationsproduktes von 1-(N-Methyl-N-phenyl)-amino-3-(9-anthryl)-propan XLII-1 in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{Acetonitril}$.

Die Spektren beweisen somit eindeutig die Bildung der Benzidin-Derivate XLVIII-1 und XLVIII-2 durch anodische Dimerisierung von XLII-1 bzw. XLII-2.



Dimerisierungen dieser Art sind für N,N-disubstituierte Anilinderivate und andere Donor-substituierte Benzole gut bekannt (vgl. Abschnitt III/2). Das abweichende Verhalten von XLII-1 und XLII-9 bei der Oszillographie (Abb. 55 b) und der Coulometrie

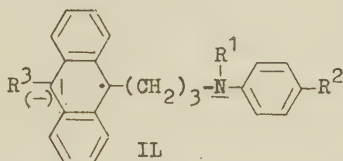
(Tab. 44) ist eindeutig durch diese Folgereaktion bedingt.

Die Untersuchung der Elektrodenprozesse, die der zweiten anodischen Stufe zugrunde liegen, war bei den meisten Verbindungen durch eine irreversible Elektrodenbedeckung erschwert. Die Halbstufenpotentiale weisen darauf hin, daß hier die Oxydation des Anthracenteils erfolgt (vgl. Tab. 43, Fußnote b), die im Falle der p-Anisyl-Verbindungen von der zweiten Oxydationsstufe des Amins überlagert wird. Im zyklischen Voltammogramm zeigt sich für diesen Oxydationsprozeß nur ein anodischer sehr hoher Peak (Abb. 54). Polarisation der Elektrode bis in den Bereich der zweiten Stufe führt infolge der Elektrodenbedeckung weiterhin zum Verschwinden des ersten reversiblen Peaks. Auch die oszillopolarographischen Kurven weisen auf ein kompliziertes elektrochemisches Verhalten in diesem Potentialbereich hin. Lediglich für die Verbindungen XLII-4, XLII-6 und XLII-8 ($R^2 = C_6H_5$) ist im Oszillopolarogramm ein zweiter reversibler Einschnitt erkennbar (vgl. Abb. 55 a, Einschnitt 4).

Im Falle des Carbazols ist das Elektronenpaar am Stickstoffatom in das aromatische 14- π -Elektronensystem einbezogen. Daher erfolgt die Oxydation von XLIII-3 im Vergleich zu den übrigen Verbindungen bei wesentlich positiverem Potential und fällt mit der Oxydation des Anthracens zusammen, so daß nur eine irreversible voltammetrische Stufe auftritt. Die coulometrisch bestimmte Elektrizitätsmenge von etwa 6 Faraday/mol (vgl. Tab. 44) kann auf Dimerisierungsprozesse in 3- bzw. 6-Stellung des Carbazols (vgl. Abschnitt IV/1) und die gleichzeitige irreversible Oxydation des Anthracens zurückgeführt werden.

Die kathodische Reduktion der Verbindungen XLII-1 bis XLII-10 und XLIII-1 bis XLIII-3 wurde mittels der Polarographie an einer Quecksilbertropfелеktrode in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid untersucht. Die Polarogramme enthalten zwei Stufen bei -1,92 bis -2,02 V bzw. -2,46 bis -2,58 V. Die Halbstufenpotentiale und Neigungen der logarithmischen Analysen sind für die erste Stufe in Tabelle 43 aufgeführt. Sowohl aus den Werten $dE/d\lg(i/i_g-1)$ als auch aus dem Verhalten bei der zyklischen Voltammetrie geht eindeutig hervor, daß die Verbindungen hier in einem einelektronischen reversiblen diffusionsbegrenzten Schritt zu relativ stabilen Radikalanionen IL reduziert werden. Der zweite Reduktionsschritt verläuft hingegen irreversibel. Im Gegensatz zur Oxyda-

tion besitzen die Substituenten R^1 und R^2 bzw. R keinen Einfluß auf das Halbstufenpotential, während R^3 die Werte in der für 9-substituierte Anthracenderivate typischen Weise verschiebt. Dies zeigt die gute Übereinstimmung mit den $E_{1/2}$ -Werten von 9-Methylanthracen und 9,10-Dimethylanthracen (vgl. Tab. 44).



In Analogie zu den Radikalkationen XLVI und XLVII ist somit auch für die Radikalanionen IL keine Wechselwirkung zwischen Akzeptor- und Donorteil der N,N-disubstituierten 1-Amino-3-(9-anthryl)propane nachweisbar.

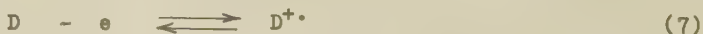
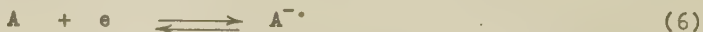
V UNTERSUCHUNGEN ZU DEN MECHANISMEN UND ZUR STRUKTURABHÄNGIGKEIT DER ELEKTROCHEMISCHEN LUMINESZENZ

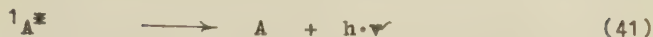
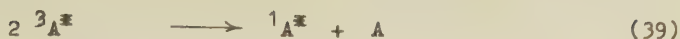
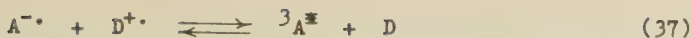
Struktur und Mechanismus sind in der Chemie eng miteinander verbunden. Variation des Aufbaus der reagierenden Moleküle bewirkt eine Verschiebung der physikalisch-chemischen Eigenschaften, die ihrerseits in einer veränderten Geschwindigkeit oder Richtung der Reaktion zum Ausdruck kommt. Dieser Zusammenhang gilt auch für die elektrochemische Lumineszenz. Obwohl die Vielfalt der Auswirkungen einer Strukturänderung auf den Ablauf der ECL-Teilprozesse kaum vollständig aufgeklärt oder gar quantitativ erfaßt werden kann, sollte eine qualitative Vorhersage der Lumineszenzfähigkeit und der Lumineszenzeigenschaften eines ECL-Systems bei Kenntnis der strukturabhängigen elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Komponenten durchaus möglich sein. Unter diesem Gesichtspunkt werden in den folgenden Kapiteln vor allem die thermodynamischen Kriterien der ECL analysiert.

Gemischte ECL-Systeme sind für diese Untersuchungen besonders vorteilhaft, da sie die systematische Variation eines Parameters (z.B. des anodischen Halbstufenpotentials) bei Konstanz aller anderen für den Prozeß entscheidenden Größen (z.B. kathodisches Halbstufenpotential, Triplettenergie, Singulettenergie, Emissionsquantenausbeute) erlauben. Die energetisch bedingten Grenzen für den Triplett- und den Singulett-Mechanismus lassen sich auf diese Weise ermitteln. Da beide Mechanismen sehr unterschiedliche Lumineszenzausbeuten liefern, ist dieses für eine Optimierung von ECL-Anordnungen im Hinblick auf praktische Anwendungsmöglichkeiten von Bedeutung.

1. Ableitung eines Zusammenhanges zwischen der Triplettenergie, der Differenz der polarographischen Halbstufenpotentiale und der Elektronentransfer-Lumineszenzintensität und experimentelle Prüfung an Fluoranthen-Arylamin-Systemen [146]

Die elektrochemische Lumineszenz gemischter Systeme entsteht in polaren Lösungsmitteln in den meisten Fällen über den Triplett-Mechanismus (vgl. Abschnitt II/5).





Die untere energetische Grenze für den Triplett-Mechanismus wird durch die Triplettenergie bestimmt.

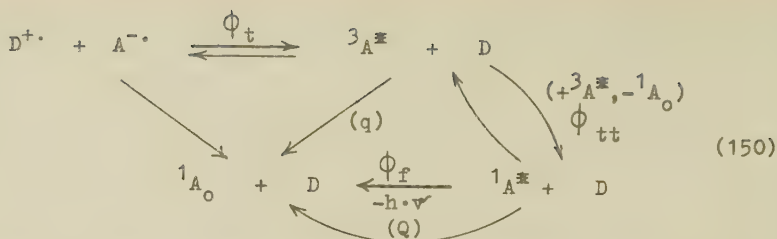
$$-\Delta H = E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A) - T\Delta S \geq E_T(A) \text{ [eV]} \quad (49)$$

Der Entropieterm $T\Delta S$ wurde hierbei zu 0,1 - 0,2 eV abgeschätzt [116,135]. Mit Hilfe der Bedingung (49) wurde von FREED und FAULKNER [77] das Fehlen der Lumineszenz beim Elektronentransfer zwischen den Fluoranthren-Radikalanionen und den N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin-Radikalkationen durch ein zu niedriges Oxydationspotential des Amins (+0,45 V) erklärt. Die Reaktion mit den Radikalkationen von 10-Methylphenothiazin ($E_{1/2}^{\text{ox}} = +0,90$ V) führt hingegen zu der intensiv-blauen Emission des Fluoranthens.

Steigert man zwischen den beiden genannten Werten kontinuierlich das Oxydationspotential der Radikalkationen-bildenden Komponente, so sollte oberhalb eines bestimmten Potentials, das von der Triplettenergie des Fluoranthens abhängt, ein Anstieg der Lumineszenzintensität erfolgen. Im folgenden wird ein Ausdruck für den Verlauf einer solchen Abhängigkeit der ECL-Intensität von der Differenz der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A)$ abgeleitet und am Beispiel der Ladungsübertragungsreaktion zwischen den Fluoranthren-Radikalanionen und den Radikalkationen von 20 aromatischen Aminen experimentell geprüft. Durch Auswertung dieses Zusammenhanges sollte sich eine Möglichkeit ergeben, auf elektrochemischem Wege Triplettenergien lumineszenzfähiger Verbindungen zu bestimmen.

a) Zusammenhang zwischen der Triplettenergie, der Differenz der Halbstufenpotentiale und der Lumineszenzintensität

Die wesentlichen bei der Ladungsübertragung zwischen den Radikalanionen der Komponente A und den Radikalkationen der Komponente D eines ECL-Systems ablaufenden Prozesse sind unter Annahme des Triplett-Mechanismus im folgenden Reaktionsschema (150) wiedergegeben:



Der Ablauf entsprechend diesem Schema setzt voraus, daß A eine kleinere Triplettenergie besitzt als D und daß die Energie des niedrigsten angeregten Singulettzustandes von A kleiner als seine zweifache Triplettenergie ist.

$$E_T(A) < E_T(D) \quad (50)$$

$$2 E_T(A) > E_S(A) \quad (51)$$

Für die Ableitung wird weiterhin angenommen, daß D über den Einfluß durch sein Oxydationspotential hinaus keine strukturspezifische Wirkung auf die Lumineszenzintensität ausübt.

Von den zur Lumineszenz führenden Teilschritten, der Ionenannihilation (37), der Triplett-Triplett-Annihilation (39) und der Emission (41) stellt die Reaktion (39) den langsamsten Teilschritt dar. Zwischen der Triplettkonzentration $[{}^3A^{\ddagger}]$ und der Lumineszenzintensität I besteht damit folgender Zusammenhang [79, 228]:

$$I = \frac{k_{tt}}{2} \cdot \phi_f \cdot \phi_{tt} \cdot [{}^3A^{\ddagger}]^2 \cdot V_L \quad (151)$$

I = Lumineszenzintensität

k_{tt} = Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Triplett-Triplett-Annihilation

ϕ_{tt} = Ausbeute an ${}^1A^{\ddagger}$ bei der Triplett-Triplett-Annihilation

ϕ_f = Fluoreszenzausbeute von A

V_L = Lumineszenzvolumen

Die Größen k_{tt} , ϕ_f und ϕ_{tt} hängen nach obiger Voraussetzung nur von A ab. Es soll vereinfachend angenommen werden, daß sich auch das als dünne Schicht um die Elektroden befindliche Lumineszenzvolumen V_L bei Variation der Komponente D nicht ändert. Gleichung (151) vereinfacht sich damit zu (152), wobei C eine von den spezifischen Eigenschaften der Komponente A abhängige Konstante darstellt.

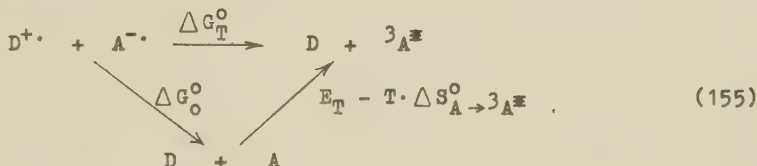
$$I = C \cdot [{}^3A^{\ddagger}]^2 \quad (152)$$

Die Annahme, daß die Triplett-Triplett-Annihilation langsamer als der Elektronentransfer und die Emission abläuft, gestattet weiterhin die Formulierung und thermodynamische Behandlung des Gleichgewichtes (37). Die Rückreaktion entspricht der Triplett-Löschung nach einem Ladungsübertragungsmechanismus.

$$K = \frac{[3A^{\Xi}] \cdot [D]}{[A^{-\cdot}] \cdot [D^{+\cdot}]} \quad (153)$$

$$\Delta G_T^{\circ} = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (154)$$

Um die unbekannte Freie Enthalpie dieser Reaktion ΔG_T° durch meßbare Größen ausdrücken zu können, wird folgender Kreisprozeß betrachtet:



$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta G_O^{\circ} + E_T - T \cdot \Delta S_{A \rightarrow 3A^{\Xi}}^{\circ} \quad (156)$$

Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG_O° der in den Grundzustand von A und D führenden Redoxreaktion kann mit Hilfe der Beziehung (157) berechnet werden, wobei das Ersetzen der Standard-Redoxpotentiale durch die polarographischen Halbstufenpotentiale bei den gewählten Systemen das Ergebnis nur unwesentlich beeinflußt.

$$\Delta G_O^{\circ} = -n \cdot F [E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A)] = -n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} \quad (157)$$

Durch Kombination von (153), (156) und (157) wird ein Zusammenhang (158) zwischen der Triplettenergie, der Triplettkonzentration und der Differenz der Halbstufenpotentiale erhalten, der durch Substitution mit (152) die gewünschte Intensitätsbeziehung liefert.

$$-\Delta G_T^{\circ} = R \cdot T \cdot \ln \frac{[3A^{\Xi}] [D]}{[A^{-\cdot}] [D^{+\cdot}]} = n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} - E_T + T \Delta S_{A \rightarrow 3A^{\Xi}}^{\circ} \quad (158)$$

Um einen für die Auswertung experimenteller Ergebnisse geeigneten Ausdruck zu erhalten, müssen jedoch die nicht direkt zugänglichen Konzentrationen von D, $D^{+\cdot}$ und $A^{-\cdot}$ mit Hilfe der Bedingungen (159) bis (163) durch die bekannten Ausgangskonzentrationen $[D]_0$

und $[A]_0$ bzw. deren willkürlich wählbares Verhältnis x ersetzt werden.

$$[D]_0 = [D^{+\cdot}] + [D] \quad (159)$$

$$[A]_0 = [A^{-\cdot}] + [^3A^{\ddot{*}}] + [^1A_0] \quad (160)$$

$$[D^{+\cdot}] = [A^{-\cdot}] \quad (161)$$

$$\frac{[D]_0}{[A]_0} = x \quad (162)$$

$$[^3A^{\ddot{*}}] = ([D] - (x-1) \cdot [A]_0) \cdot \phi_t \quad (163)$$

In der Bedingung (160) wurde die Konzentration des angeregten Singulettzustandes $[^1A^{\ddot{*}}]$ vernachlässigt. Die Konzentrationsgleichheit der Radikationen $D^{+\cdot}$ und $A^{-\cdot}$ (161) gilt für die im experimentellen Teil beschriebene Zweielektrodenanordnung bei Anregung mit rechteckförmiger Wechselfspannung nur im zeitlichen Mittel und trifft bei richtiger Wahl der angelegten Spannungsdifferenz auch dann zu, wenn $[D]_0 \neq [A]_0$ ist. Durch die Bedingung (163) wird ausgedrückt, daß die Konzentration der bei der Ladungsübertragung entstehenden Triplets gleich dem Produkt aus der Konzentration des gleichzeitig gebildeten Amins und der Triplettausbeute ϕ_t dieser Reaktion ist. Unter Verwendung von (159) bis (163) erhält man aus (158) folgende Beziehung:

$$-\Delta G_T^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{[^3A^{\ddot{*}}] \left(\frac{[^3A^{\ddot{*}}]}{\phi_t} + (x-1) [A]_0 \right)}{\left([A]_0 - \frac{[^3A^{\ddot{*}}]}{\phi_t} \right)^2} \quad (164)$$

Die maximal erreichbare Lumineszenzintensität $I_{\max}$ wird durch den größtmöglichen Wert für die Triplettkonzentration $[^3A^{\ddot{*}}]_{\max}$, der sich aus der Gesamtkonzentration an A und ϕ_t ergibt, und durch die Gleichung (152) bestimmt.

$$I_{\max} = c \cdot [^3A^{\ddot{*}}]_{\max}^2 = c \cdot \phi_t^2 \cdot [A]_0^2 \quad (165)$$

Einsetzen von (152) und (165) in (164) führt schließlich zu dem Zusammenhang (166) der relativen Intensität $I/I_{\max}$ der elektrochemischen Lumineszenz mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG_T^0 der Triplettbildung, die über (158) mit der Triplettenergie E_T und der Differenz der Halbstufenpotentiale in Beziehung steht.

$$-\Delta G_T^0 = R \cdot T \cdot \ln \frac{I/I_{\max} + (x-1) \sqrt{I/I_{\max}}}{(1 - \sqrt{I/I_{\max}})^2} + R \cdot T \cdot \ln \phi_t \quad (166)$$

In Abb. 58 sind die nach (166) berechneten Kurven $I/I_{\max} = f(\Delta G_T^0)$ für die Konzentrationsverhältnisse $x = 1; 2; 3; 5$ und 10 bei $\phi_t = 1$ aufgetragen. Die Kurven besitzen einen stufenförmigen Verlauf, wobei sich der Intensitätsanstieg über einen Bereich von etwa $0,3$ eV erstreckt.

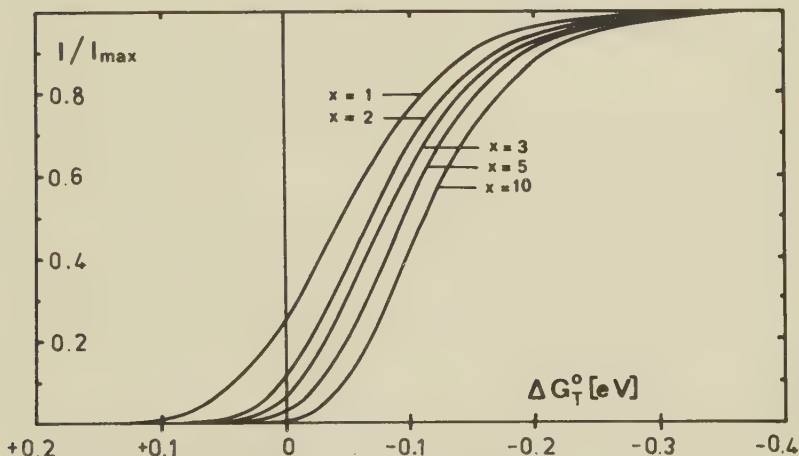


Abb. 58 Nach Gleichung (166) berechnete Abhängigkeit der relativen Lumineszenzintensität $I/I_{\max}$ von der Freien Reaktionsenthalpie ΔG_T^0 der Triplettbildung bei $\phi_t = 1$ für verschiedene Konzentrationsverhältnisse der Komponenten D und A, $T = 298$ °K.

Während die für Konzentrationsgleichheit ($x = 1$) berechnete Abhängigkeit die Ordinate ($\Delta G_T^0 = 0$) bei $I/I_{\max} = 0,25$ schneidet, bewirkt ein Überschuß an D ($x > 1$) eine Verschiebung zu negativeren ΔG -Werten, wie nach qualitativer Betrachtung des Gleichgewichtes (37) auch zu erwarten war. Gleichzeitig verlaufen die Kurven etwas steiler. Ein Unterschuß der nichtlumineszierenden Komponente D ($x < 1$) wirkt sich entsprechend der Bedingung (161) nicht auf den Kurvenverlauf aus, sondern führt lediglich zu einem Absinken der absoluten Intensitätswerte.

Die Triplettausbeute ϕ_t der Elektronentransferreaktion variiert in Abhängigkeit von der Struktur der Reaktionspartner nach Untersuchungen von FAULKNER, FREED und BEZMAN [78,80,84] zwischen 0,007 und 0,82. Der Einfluß von ϕ_t auf die Intensitätskurven ist für diesen Bereich in Abb. 59 wiedergegeben. Aus der Darstellung geht hervor, daß bei Abnahme von ϕ_t um eine Größenordnung eine Verschiebung um 0,059 eV zu positiverem ΔG_T^0 erfolgt.

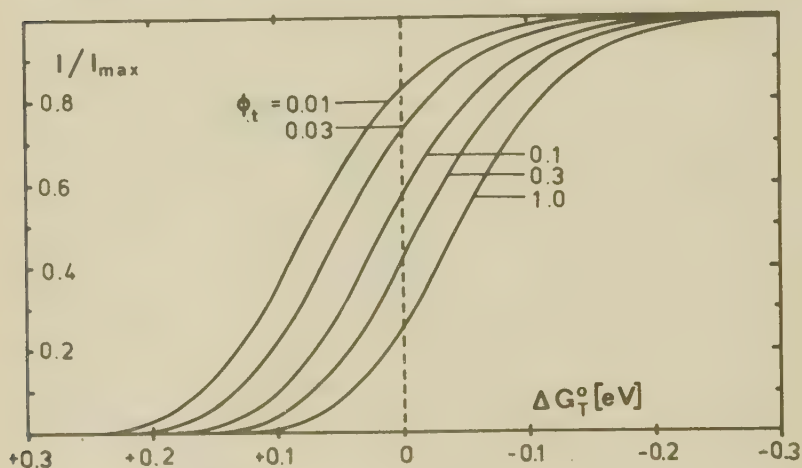


Abb. 59 Nach Gleichung (166) berechnete Abhängigkeit der relativen Lumineszenzintensität $I/I_{\max}$ von der Freien Reaktionsenthalpie ΔG_T^0 der Triplettbildung bei $x = 1$ für verschiedene Triplettausbeuten, $T = 298$ °K.

Für eine Triplettenergiebestimmung mit Hilfe von Gleichung (166) werden experimentell ermittelte ECL-Intensitäten als Funktion von $\Delta E_{1/2}$ ausgewertet. Ausschlaggebend ist hierbei die Kenntnis der relativen Intensität $(I/I_{\max})^0$ bei $\Delta G_T^0 = 0$. Wie aus den Abb. 58 und 59 ersichtlich ist, hängt $(I/I_{\max})^0$ in erheblichem Maße von x und ϕ_t ab. Bei $\Delta G_T^0 = 0$ gilt:

$$E_T = n \cdot F \cdot \Delta^0 E_{1/2} + T \cdot \Delta S_{A \rightarrow 3A}^0 \quad (167)$$

Neben der durch die Unkenntnis von ϕ_t bedingten Ungenauigkeit der Bestimmung des $\Delta^0 E_{1/2}$ -Wertes, bei dem $\Delta G_T^0 = 0$ ist, beeinträchtigt auch der Entropieterm $T \cdot \Delta S_{A \rightarrow 3A}^0$ die Genauigkeit der

auf diesem Wege bestimmten Triplettenergie. Nach REHM und WELLER [478] kann das entsprechende Entropieglied für den Übergang in den ersten angeregten Singulettzustand $T \cdot \Delta S_{A \rightarrow 1A}^0$ in erster Näherung vernachlässigt werden. Der der Triplettzustand bezüglich einiger Eigenschaften, z.B. der pK-Werte, dem Singulettgrundzustand näher steht als der erste angeregte Singulettzustand [479], sollte diese Annahme auch für $\Delta S_{A \rightarrow 3A}^0$ zutreffen.

$$T \cdot \Delta S_{A \rightarrow 3A}^0 \approx 0 \quad (168)$$

$$n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} \approx E_T \quad (169)$$

Der aus der Intensitäts- $\Delta E_{1/2}$ -Abhängigkeit bei $(I/I_{\max})^0$ ablesbare Wert $\Delta E_{1/2}$ gibt somit unmittelbar die Triplettenergie in Elektronenvolt [eV] an.

b) Experimentelle Prüfung

Für die experimentelle Prüfung des im vorigen Abschnitt abgeleiteten Zusammenhanges zwischen $\Delta E_{1/2}$, E_T und $I/I_{\max}$ wurden Fluoranthren als Komponente A und 20 tertiäre aromatische Amine (vgl. Tab. 45) als Komponenten D in 0,3 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid-Leitsalzlösung verwendet. Fluoranthren besitzt nach Phosphoreszenz- und Singulett-Triplett-Absorptionsmessungen eine Triplettenergie von 2,30 eV [480,481] und wird in Dimethylformamid bei einem Halbstufenpotential von -1,77 V (GKE) reversibel zu stabilen Radikalanionen reduziert. FREED und FAULKNER beobachteten bei der Reaktion dieser Radikalanionen mit den Radikalkationen von 10-Methyl- und 10-Phenyl-phenothiazin die blaue Emission des Fluoranthrens und bewiesen durch Triplett-Löschexperimente, daß die Lumineszenz über einen T-Mechanismus entsteht [77,78,84]. Bei der Reaktion mit den Kationen von N,N,N',N'-Tetramethyl- und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin wurde hingegen wegen der zu geringen Differenz der Halbstufenpotentiale keine Emission beobachtet.

Tertiäre aromatische Amine sind als Komponente D für diese Untersuchungen besonders geeignet, da sie in aprotischen Lösungsmitteln zu relativ stabilen Radikalkationen oxydiert werden [197, 198,311,482]. Eine wesentliche strukturelle Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die para-Position der N-Arylgruppen durch geeignete Substituenten blockiert ist, da sonst eine irreversible Bildung von Benzidinderivaten erfolgen kann. Die für diese Messungen verwendeten Amine leiten sich von Triphenylamin, Dime-

thylanilin, Benzidin oder p-Phenylendiamin ab. Ihre in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid gemessenen Oxydationshalbstufenpotentiale liegen zwischen +0,14 V (Tris-(p-dimethylaminophenyl-)amin) und +1,11 V (4-Dimethylamino-benzonitril) (vgl. Tab. 45). Durch Oszillopolarographie an der rotierenden Scheibenelektrode konnte für alle Amine die Bildung von Radikalkationen nachgewiesen werden. Die Lebensdauer dieser Primärprodukte sinkt jedoch mit zunehmendem Oxydationshalbstufenpotential infolge abnehmender mesomerer Stabilisierung, so daß die Kationen von z.B. 4-Dimethylamino-benzophenon und 4-Dimethylamino-benzonitril durch zyklische Voltammetrie bei $dE/dt = 100 \text{ mV/s}$ nicht mehr nachweisbar waren.

Die Triplettenergien sind nicht für alle der verwendeten Amine bekannt. Die Werte für Triphenylamin ($E_T = 3,04 \text{ eV}$, [483]), Anilin ($E_T = 3,32 \text{ eV}$, [484]) und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon ($E_T = 2,65 \text{ eV}$, [483]) lassen jedoch vermuten, daß auch die Triplettenergien der übrigen Amine in Übereinstimmung mit der Bedingung (50) größer sind als die des Fluoranthens.

Die elektrochemische Lumineszenz wurde durch Anlegen einer 50 Hz-Rechteckspannung an zwei gleich große Platindraht-Elektroden, die in eine vom Sauerstoff befreite Lösung von $3,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ Fluoranthren und $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ Amin im Leitelektrolyten eintauchten, erzeugt. Die für die Untersuchungen benutzte ECL-Zelle ist in Abb. 60a dargestellt.

Zur Bestimmung der relativen Emissionsintensitäten wurde die Anregungsspannung zwischen 2 und 4 V stufenweise um 0,1 V gesteigert, wobei bei jedem Spannungswert eine Intensitäts-Zeit-Kurve aufgenommen wurde. Abb. 61 zeigt dieses am Beispiel des Systems Fluoranthren/N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-phenylendiamin.

Nach anfänglicher Intensitätszunahme wurde bei wachsender Spannung in den meisten Fällen ein Plateau erreicht, dessen Intensität für die Auswertung herangezogen wurde. Bei weiterer Erhöhung der Rechteckspannung kommt es durch irreversible Elektrodenvorgänge und die dadurch bedingte Verarmung der Elektrodenumgebung an lumineszenzfähiger Substanz zu einem Absinken der Kurven. Die Spannung des Leuchtbeginns stimmte in allen Fällen annähernd mit der Differenz der Halbstufenpotentiale überein. Hierdurch wie auch durch die Untersuchung der Potentialabhängigkeit der Lumineszenz (vgl. Abschnitt V/2) wird bewiesen, daß

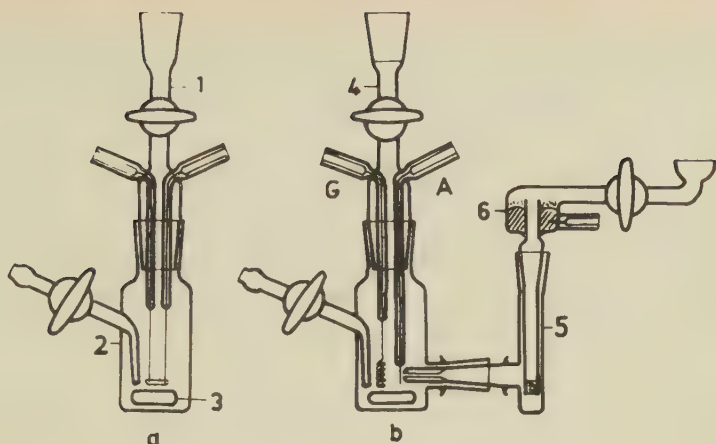


Abb. 60 Meßzellen für elektrochemische Lumineszenz
 a) Zweielektroden-Anordnung, 1 = Einsatz mit zwei gleich großen Platindrahtelektroden, 2 = Meßgefäß mit Inertgaseinleitungsrohr, 3 = Magnetrührer.
 b) Anordnung zur Messung der Potentialabhängigkeit der ECL, 4 = Einsatz mit Arbeitselektrode A und Gegen-elektrode G aus Platin, 5 = Referenzelektrodenraum mit Luggin-Kapillare, 6 = gesättigte Kalomelelektrode

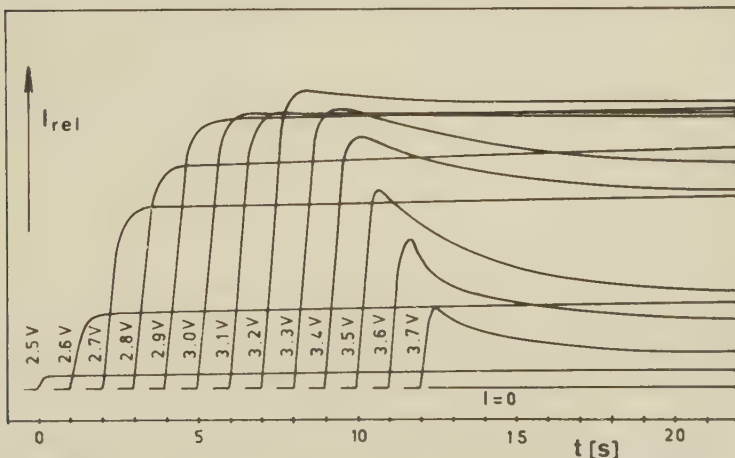


Abb. 61 ECL-Intensitäts-Zeit-Kurven bei rechteckförmiger Anregungsspannung zwischen 2,4 und 3,8 V für eine Lösung von Fluoranthren ($c = 3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und N,N,N',N' -Tetraphenyl-p-phenylendiamin ($c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0,3 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$

die Emission durch die Reaktion der Amin-kationen mit den Fluor-anthenanionen zustande kommt.

Für jede Fluoranthren-Amin-Kombination wurden drei Messungen durchgeführt. Trotz Konstanz der äußeren Meßbedingungen (~~siehe experimenteller Teil~~) traten Intensitätsschwankungen auf, die bei den partiell irreversiblen Systemen 11, 14, 17, 19 und 20 bis zu 20 % betrugen. Die jeweils höchsten Werte sind bezogen auf die Intensität des am besten leuchtenden Systems Fluoranthren/Di-p-anisyl-p-biphenyl-amin in Tabelle 45 und Abb. 62 in Abhängigkeit von $\Delta E_{1/2}$ aufgetragen.

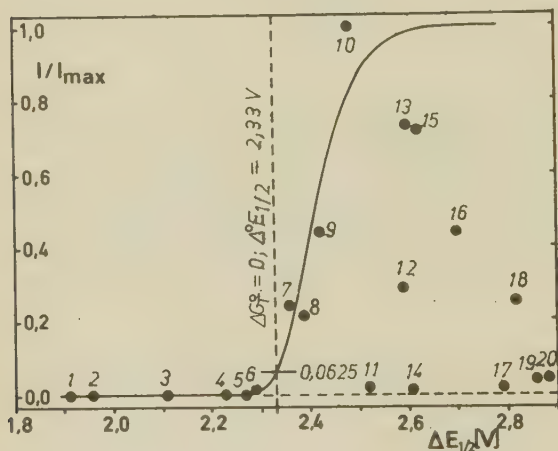


Abb. 62

Relative ECL-Intensitäten von gemischten Systemen des Fluoranthrens ($c=3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) mit einigen tert. aromatischen Aminen (vgl. Tab. 45, $c=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0,3 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ als Funktion von $\Delta E_{1/2}$ sowie mit $x = 3$ berechneter Kurvenverlauf.

Wie Abb. 62 zeigt, streuen die Meßwerte sehr stark, so daß es nicht möglich ist, einen eindeutigen Kurvenverlauf durch Verbinden der Meßpunkte zu zeichnen. Statt dessen wurde die nach Gleichung (166) für $x = 3$ berechnete Kurve unter besonderer Berücksichtigung der Werte 1 bis 9 und unter der Annahme, daß für das System 10 $I/I_{\max} = 1$ ist, aufgetragen.

Für $x = 3$ und $\phi_t = 1$ erreicht $I/I_{\max}$ bei $\Delta G_T^0 = 0$ den Betrag 0,0625. Dieser für die Triplettenergie-Bestimmung ausschlaggebende, verhältnismäßig niedrige relative Intensitätswert bestätigt die oben durchgeführte besondere Wertung der Meßpunkte im Bereich des Lumineszenzbeginns. Für $I/I_{\max} = 0,0625$ ist $\Delta^0 E_{1/2} = 2,33$ V. Der Vergleich dieser Potentialdifferenz mit der aus

Tabelle 45 Oxydationshalbstufenpotentiale einiger tert. aromatischer Amine in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ und relative ECL-Intensitäten der entsprechenden Fluoranthen-Amin-Systeme

Nr.	Amin	$E_{1/2}[V]$ (GKE)	$\Delta E_{1/2}^a)$ [V]	$I/I_{max}^b)$
1	Tris-(p-dimethylaminophenyl)-amin	+0,14	1,91	0
2	N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin	+0,19	1,96	0
3	Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenyl-amin	+0,34	2,11	0
4	N,N'-Dimethyl-N,N'-diphenyl-p-phenylendiamin	+0,46	2,23	0
5	N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin	+0,50	2,27	0
6	3,3'-Dimethoxy-4,4'-bis-(dimethylamino)-biphenyl	+0,52	2,29	0,01
7	N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-phenylen-diamin	+0,59	2,36	0,24
8	N,N-Dimethyl-p-anisidin	+0,62	2,39	0,21
9	Tri-p-anisyl-amin	+0,65	2,42	0,44
10	Bis-(p-anisyl)-p-biphenylamin	+0,71	2,48	1,00
11	4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan	+0,74	2,51	0,02
12	4-Dimethylamino-biphenyl	+0,82	2,59	0,29
13	Di-p-biphenyl-p-anisyl-amin	+0,83	2,60	0,73
14	N,N-Dimethylanilin	+0,84	2,61	0,01
15	N,N-Dimethyl-p-toluidin	+0,85	2,62	0,72
16	Tri-p-biphenylamin	+0,93	2,70	0,46
17	4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon	+1,01	2,78	0,02
18	Tri-p-fluorphenyl-amin	+1,05	2,82	0,25
19	4-Dimethylamino-benzophenon	+1,09	2,86	0,04
20	4-Dimethylamino-benzonitril	+1,11	2,88	0,04

a) $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{ox}(D) - E_{1/2}^{red}(\text{Fluoranthen})$

b) I/I_{max} wurde bei einer Fluoranthenkonzentration von $3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l und einer Aminkonzentration von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l bestimmt und auf die Intensität des Systems 10 bezogen.

Phosphoreszenz- und Singulett-Triplett-Absorptions-Messungen erhaltenen Triplettenergie des Fluoranthens von 2,30 eV [480,481] ergibt eine gute Übereinstimmung und bestätigt die Anwendbarkeit der Beziehung (169).

Die Wahl des Bezugspunktes 10 für die Intensitätsskala erfolgte willkürlich und stellt somit eine Fehlerquelle dar. Das Ergebnis verändert sich jedoch nur unwesentlich, wenn man hierfür die Systeme 13 oder 16 benutzt. Unter Berücksichtigung des in Abb. 59 dargestellten Einflusses der nicht genau bekannten Größe Φ_t und der Unkenntnis von $\Delta S_{A \rightarrow 3A}^0$ muß für die auf diese Weise ermittelte Triplettenergie mit einem Fehler von $\pm 0,05$ eV gerechnet werden.

Der in Abb. 62 vorgenommene Vergleich der experimentell ermittelten Intensitätswerte mit der nach Beziehung (166) berechneten Kurve zeigt, daß die ECL-Intensitäten der Fluoranthen-Arylamin-Systeme nur im Bereich der Meßpunkte 1 bis 9 in entscheidendem Maße durch das Gleichgewicht (37) kontrolliert wird. Die beträchtlichen Abweichungen vom berechneten Verlauf bei höheren $\Delta E_{1/2}$ -Werten erfordern hingegen eine genauere Betrachtung der für die Ableitung der Intensitätsbeziehung getroffenen Voraussetzung, nach der die Komponente D keine strukturspezifischen Einflüsse auf die Emissionsintensität ausübt. Solche vom jeweiligen Amin hervorgerufene spezifische Wirkung kann zunächst darin bestehen, daß die nach (161) geforderte Konzentrationsgleichheit der Radikationen durch irreversible Reaktionen der Aminkationen nicht eingehalten wird. So resultiert die sehr niedrige Intensität der Systeme 11, 14, 17, 19 und 20 aus der auch mit anderen Methoden nachgewiesenen Instabilität der Radikalkationen.

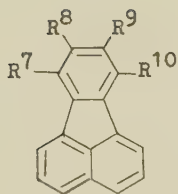
Eine empfindliche Beeinflussung der Lumineszenz durch D ist weiterhin über die Triplettausbeute Φ_t des Elektronentransfers zu erwarten. FREED und FAULKNER [84] erklären den beträchtlichen Unterschied in der Triplettausbeute der Systeme Fluoranthen/10-Methyl-phenothiazin ($\Phi_t = 0,007$) und Fluoranthen/10-Phenyl-phenothiazin ($\Phi_t = 0,80$) durch die Bildung von dimeren Kationen $D_2^{+ \cdot}$ des Methylderivates, die aus thermodynamischen und strukturellen Gründen nur einen ineffektiven Elektronentransfer ermöglichen. Die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines angeregten Zustandes nimmt mit der Geschwindigkeit der Elektronenübertragung zu [7,78]. Diese Geschwindigkeit sollte jedoch erheblich vom

sterischen Aufbau des Übergangszustandes und damit von der Struktur des Amins abhängen. Sie sollte weiterhin entsprechend den in Abschnitt II/3 dargelegten Zusammenhängen zwischen ΔG_T^0 und $\Delta G^{\ddagger}$ von der Reaktionsenthalpie ΔG_T^0 abhängen, wodurch die vorausgesetzte Konstanz von ϕ_t ebenfalls nicht gewährleistet ist. Auch die Fluoreszenzausbeute ϕ_f wird durch das aromatische Amin beeinflusst. Nach REHM und WELLER [485] löschen Elektronendonatoren die Fluoreszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe um so stärker, je negativer ihr anodisches Halbstufenpotential ist. Letztlich wirken sich auch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Amine und ihrer Kationen sowie der mit wachsendem Oxydationspotential zunehmende Grundstrom des Leitelektrolyten auf die Lumineszenzintensität aus.

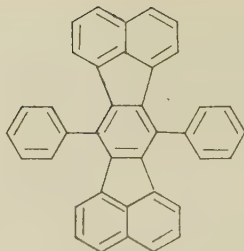
Die genannten vielfältigen Einflüsse schließen eine exakte Bestätigung der abgeleiteten Beziehung $I/I_{\max} = f(\Delta E_{1/2})$ durch experimentelle Werte aus. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen der spektroskopisch und der elektrochemisch bestimmten Triplettenergie des Fluoranthens zeigt jedoch, daß die Auswertung von Elektrochemilumineszenzmessungen durchaus zur Bestimmung der Energie angeregter Zustände herangezogen werden kann.

2. Elektrochemische Lumineszenz von Rubicen, 7,14-Diphenyl-acenaphtho [1,2-k]fluoranthen und phenylsubstituierten Fluoranthenen in gemischten Systemen mit tertiären aromatischen Aminen [147]

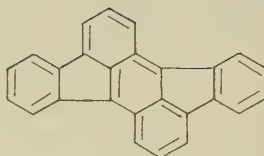
Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Intensitätsmessungen an Fluoranthen-Arylamin-Systemen zeigten, daß in Übereinstimmung mit (166) der für das Auftreten der Lumineszenz minimal erforderliche $\Delta E_{1/2}$ -Wert eindeutig durch die Triplettenergie bestimmt wird. Die speziellen Eigenschaften der Komponenten D und A wirken sich jedoch über diese allgemeine Beziehung hinaus erheblich auf die ECL-Intensität aus, wie aus der starken Abweichung einzelner Meßpunkte von der nach (166) berechneten Kurve deutlich wurde. Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen zur elektrochemischen Lumineszenz von Gemischen tertiärer aromatischer Amine mit phenylsubstituierten Fluoranthenen F, DPF, TPF und TEPF, 7,14-Diphenyl-acenaphtho [1,2-k]fluoranthen DPAF und Rubicen RC sollen einen Beitrag zur Aufklärung solcher Zusammenhänge zwischen strukturellen Eigenschaften und ECL liefern.



Fluoranthene



DPAF



RC

F : R^7, R^8, R^9 und $R^{10} = H$

DPF : R^7 und $R^{10} = C_6H_5$, R^8 und $R^9 = H$

TPF : R^7, R^8 und $R^{10} = C_6H_5$, $R^9 = H$

TEPF : R^7, R^8, R^9 und $R^{10} = C_6H_5$

Gleichzeitig sollen die bisher sehr unvollständigen Kenntnisse über das elektrochemische und spektroskopische Verhalten dieser intensiv fluoreszierenden Verbindungen [132,205,486-488] erweitert werden.

a) Elektrochemische Reduktion der Kohlenwasserstoffe

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur elektrochemischen Reduktion der Phenylderivate des Fluoranthens des 7,14-Diphenyl-ace-naphtho[1,2-k]fluoranthens und des Rubicens in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /DMF-Leitelektrolytlösung sind in Tabelle 46 wiedergegeben. Die Kohlenwasserstoffe werden beim Potential der ersten polarographischen Stufe einelektronisch und reversibel zu stabilen Radikalanionen reduziert. Dieses zeigen sowohl die Neigungen der logarithmischen Analysen dieser Stufe als auch die zyklischen Voltammogramme (Abb. 63, Kurve a), die Oszillogramme (Abb. 64) und die coulometrischen Messungen.

Die grünen Radikalanionen des Rubicens, deren Absorptionsspektrum bereits von DISTLER und HOHLNEICHER beschrieben wurde [205], und die weinrot-violetten Radikalanionen des 7,14-Diphenyl-ace-naphtho[1,2-k]fluoranthens waren nach elektrochemischer Darstellung unter Sauerstoffausschluß mehrere Wochen lang beständig. Während für diese beiden Verbindungen auch die zweifach negativ geladenen Ionen relativ stabil sind, wie z.B. aus dem zyklischen Voltammogramm von RC (Abb. 63, Kurve a) hervorgeht, weisen die $dE/d\lg(i_g-1)/i$ -Werte und die im Vergleich zur ersten Stufe er-

höhten Grenzströme der zweiten polarographischen Stufe der Fluoranthenderivate auf schnelle irreversible Reaktionen der primär entstehenden Dianionen hin.

Tabelle 46 Elektrochemische Reduktion und Fluoreszenz der untersuchten Kohlenwasserstoffe

Verbindung	$E_{1/2}$ [V] (GKE)/ $dE/d\lg(i_g - i)/i$ [mV]		Coulometrie ^{a)} [Faraday/mol]	Fluoreszenz in Cyclohexan $\lambda_{\max}$ [nm]
	1.Stufe	2.Stufe		
F	-1,77	-2,27		
DPF	-1,71/65	-2,20/97	1,16	426, 448, 469
TPF	-1,70/66	-2,19/80	1,10	434, 456, 480
TEPF	-1,72/70	-2,14/85	1,04	430, 456, 480
DPAF	-1,47/62	-2,00/65	1,02	476, 506, 537
RC	-1,06/60	-1,50/60	1,10	560, [132, 487]

a) Reduktionspotential im Grenzstrombereich der ersten Stufe

Durch Einführung von zwei Phenylgruppen in 7- und 10-Stellung wird das erste Reduktionshalbstufenpotential des Fluoranthens um 70 mV positiv verschoben. Weitere Phenylsubstitution in 8- und 9-Position wirkt sich nur unwesentlich auf die Lage der Stufen aus. Offenbar wird der die Reduktion erleichternde induktive Effekt der Phenylgruppen durch die Aufhebung der mesomeren Stabilisierung infolge zunehmender sterischer Behinderung mit wachsender Zahl der benachbarten Substituenten gerade kompensiert.

b) Untersuchungen zur elektrochemischen Lumineszenz

Die elektrochemische Lumineszenz wurde in 0,3 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ Leitelektrolytlösung, die neben einem der aromatischen Kohlenwasserstoffe jeweils eines der in Tabelle 47 aufgeführten aromatischen Amine enthielt, durch Wechselspannungsmethoden an Platinelektroden erzeugt. Eine Diskussion der Lumineszenzintensitäten bezüglich struktureller Einflüsse setzt voraus, daß die Emission für alle Amin-Kohlenwasserstoff-Kombinationen eine Folge der Ladungsübertragung zwischen den Radikationen ist und nicht auf anderen Prozessen beruht. Der Beweis hierfür wurde durch Verfolgung

der Potentialabhängigkeit der Lumineszenz erbracht.

Dieses wurde mit der in Abb. 60b (Seite 217) dargestellten Dreielektrodenanordnung durchgeführt, die aus der Platin-Arbeits-elektrode A (Oberfläche 8 mm^2), der Platingegenoelektrode G (54 mm^2) und der gesättigten Kalomelektrode R bestand. Die Kalomelektrode wurde am unteren Ende mit einem Agar-Stopfen verschlossen und tauchte in den mit $0,3 \text{ M}$ Leitsalzlösung in Dimethylformamid gefüllten Referenzelektrodenraum ein, der über eine Luggin-Kapillare mit der Meßzelle verbunden war. Die Lumineszenz wurde in einer Rechteckwellen-Versuchsanordnung mit Hilfe eines Potentiostaten angeregt, dessen Sollspannung durch ein 50 Hz -Umschaltrelais in Verbindung mit einem als zusätzliche äußere Sollspannungsquelle dienenden Polarographen so variiert wurde, daß für Untersuchungen im kathodischen Bereich das Potential der leuchtenden Arbeitselektrode in der einen Rechteckimpulsphase im Bereich der Radikalkationenbildung konstant gehalten wurde (E_2), während es in der zweiten Rechteckimpulsphase einen durch die Ausgangsspannung des Polarographen vorgegebenen und kontinuierlich negativer werdenden Wert E_1 annahm. Gleichzeitig wurde die relative Lumineszenzintensität mit einem Sekundärelektronenvervielfacher verfolgt und in Abhängigkeit vom negativen Potential der einen Rechteckimpulsphase E_1 mit einem X-Y-Schreiber registriert. Bei Untersuchungen im anodischen Bereich wurde umgekehrt das Potential der negativen Rechteckwellenphase beim Potential des kathodischen Grenzstromes konstant gehalten und in der positiven Phase kontinuierlich variiert.

In Abb. 63 ist am Beispiel des Systems Rubicen/4-Methoxydimethylanilin eine solche Intensitäts-Potentialkurve für den kathodischen und anodischen Bereich (Kurven b und c) dem zyklischen Voltammogramm gegenübergestellt.

Der Vergleich der Kurven zeigt, daß die Emission im negativen und im positiven Bereich beim gleichen Potential beginnt, wie die Reduktion bzw. die Oxydation der Komponenten A und D und somit an die Bildung der Radikationen gebunden ist. Während beim Potential der zweiten irreversiblen anodischen Stufe des Amins bei $E_{1/2} = +1,07 \text{ V}$ die Intensität infolge der Zersetzung der Substanz wieder absinkt, kann bei günstig gewähltem E_1 die Bildung der relativ stabilen Dianionen des Rubicens zu einem erneuten Intensitätsanstieg führen. Analog ist auch die Erzeugung der stabilen Dikationen von N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin mit einer Erhöhung der Intensität verbunden.

Für Systeme, bei denen der Elektronentransfer zwischen den Radikationen in Übereinstimmung mit der Gleichung (166) fast ausschließlich in den Grundzustand führt, wurde jedoch auch im Potentialbereich der zweiten reversiblen Stufe der Amine keine Lumineszenz beobachtet. Das gilt z.B. für Tris-(p-dimethylamino-phenyl)-amin 1, N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin 2 oder

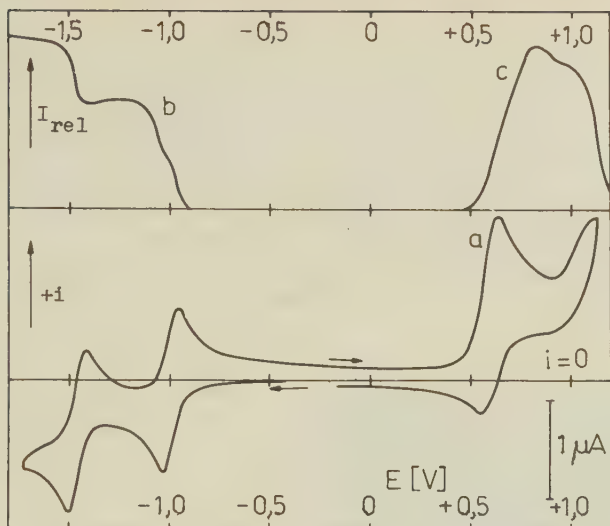


Abb. 63 Zyklisches Voltammogramm (Kurve a, $dE/dt = 50 \text{ mV/s}$, Platinelektrode) und Potentialabhängigkeit der ECL (Kurven b und c) von Rubicen ($c = 0,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) und N,N-Dimethyl-p-anisidin ($c = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) in $0,3 \text{ M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{DMF}$; $E_2 = +0,81 \text{ V}$ (Kurve b) bzw. $-1,20 \text{ V}$ (Kurve c).

Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenylamin 3. Desgleichen ließ sich keine Emission nachweisen, wenn die beiden Potentiale so eingestellt wurden, daß abwechselnd die Dikationen eines dieser Amine 1 - 3 und die Dianionen des Rubicens gebildet wurden, deren Reaktion in jedem Falle die notwendige Anregungsenergie liefern sollte.

Die Klärung der Frage, welche elektrochemischen Vorgänge den Ausgangspunkt für die zur Emission führenden Reaktionen darstellen, ist relativ einfach mit Hilfe der oszillographischen Methode nach HEYROVSKY und KALVODA [489] an der rotierenden Platinscheibenelektrode möglich. Über die Anwendbarkeit dieser Methode in Verbindung mit der rotierenden Elektrode in aprotischen Lösungsmitteln wurde von uns bereits früher berichtet [490] (siehe auch Kap. III und IV).

Unterhalb der in einem dunklen Gehäuse befindlichen Polarographiezelle wurde hierbei ein Photosekundärelektronenvervielfacher

so angeordnet, daß ein großer Teil der von der rotierenden Elektrode ausgehenden Emission erfaßt wurde. Durch Variation des Wechselstromes und der Gleichstromkomponente am Polarskop wurde der an der Elektrode in jeder Wechselstromphase durchlaufenen Potentialbereich bis zum Auftreten der Lumineszenz verändert. Die für die ECL notwendigen Elektrodenvorgänge sowie qualitative Angaben über deren Reversibilität konnten dann unmittelbar aus den Einschnitten der Kurven $dE/dt = f(E)$ auf dem Oszillographenschirm abgelesen werden.

Abb. 64a zeigt dieses am Beispiel des Systems N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin/7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen.

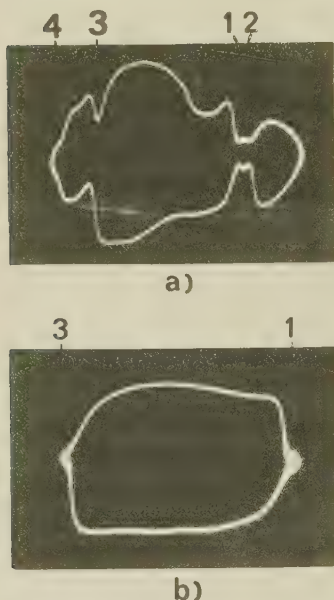


Abb. 64

Oszillographische Kurven $dE/dt = f(E)$ für das System 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen/N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin ($c = 7,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l bzw. $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0,3 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode. Kurve a: $i = 0,15$ mA; Kurve b: $i = 0,10$ mA.

Während die Einschnitte 1 und 2 der reversiblen Oxydation des Amins zu den Radikalkationen bzw. den zweifach positiv geladenen Ionen entsprechen, ist der Einschnitt 3 der Radikalanionenbildung aus dem Kohlenwasserstoff zuzuordnen. Die reversible Reduktion zu den Dianionen M^{--} ist hier in der Nähe der negativen Begrenzung des Kurvenverlaufes nur andeutungsweise erkennbar (Minimum 4).

Diese gleichzeitige Verfolgung der Elektrodenprozesse und der Lumineszenz ergab, daß an der Elektrode nur dann eine Emission

auftritt, wenn auf dem Oszillographenschirm wie in Abb. 64a und b gleichzeitig die der Bildung der Radikationen $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ entsprechenden Einschnitte 1 und 3 sichtbar sind.

Der Nachweis, daß die Lichtemission von ersten angeregten Singulettzustand des Kohlenwasserstoffs ausgeht, wurde an einigen Beispielen durch Aufnahme der ECL-Spektren und Vergleich mit den Fluoreszenzspektren erbracht. Abb. 65 zeigt dieses für das System 7,14-Diphenyl-acenaphtho [1,2-k]fluoranthren/4-Dimethylaminobiphenyl.

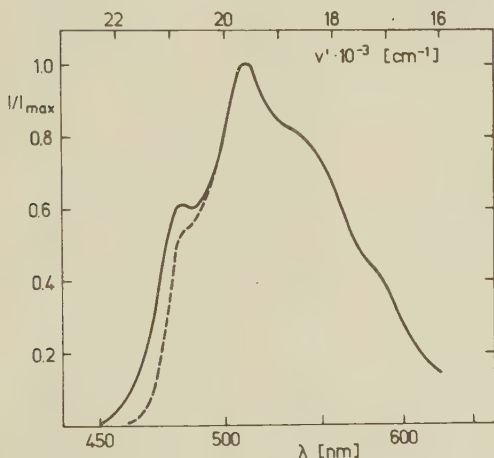


Abb. 65

Fluoreszenzspektrum von 7,14-Diphenyl-acenaphtho [1,2-k]fluoranthren (—, $c = 9,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und ECL-Spektrum (---, $c = 7,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) unter Zusatz von 4-Dimethylaminobiphenyl ($c = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0,3 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$.

Zwischen beiden Spektren tritt nur im kurzwelligen Bereich eine größere Differenz auf, die auf stärkere Reabsorption der Lumineszenz bei der höheren Konzentration des ECL-Versuches zurückzuführen ist. Für die nicht spektroskopisch untersuchten Systeme wurde eine Übereinstimmung zwischen der Fluoreszenz der Kohlenwasserstoffe und der ECL-Farbe visuell festgestellt.

Die unter reproduzierbaren Bedingungen (vgl. Abschnitt V/1) gemessenen und auf den maximalen Wert für den jeweiligen Kohlenwasserstoff bezogenen relativen Intensitäten sind für die gemischten ECL-Systeme der untersuchten Amine mit den Kohlenwasserstoffen TPF, DPAF und RC in Tabelle 47 den Differenzen der polarographischen Halbstufenpotentiale gegenübergestellt.

Tabelle 47 Differenzen der Halbstufenpotentiale und relative ECL-Intensitäten gemischter Systeme in DMF.
Kohlenwasserstoffkonzentration: $3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l;
Aminkonzentration: $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Amin	Kohlenwasserstoff	T P F		D P A F		R C	
		$\Delta E_{1/2}$	$I/I_{\max}$	$\Delta E_{1/2}$	$I/I_{\max}$	$\Delta E_{1/2}$	$I/I_{\max}$
1	Tris-(p-dimethylaminophenyl)-amin	1,84	0	1,61	0	1,20	0
2	N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin	1,89	0	1,66	0	1,25	0
3	Bis-(p-dimethylaminophenyl)-phenylamin	2,03	0	1,81	0	1,40	0
4	N,N'-Dimethyl-N,N'-di-phenyl-p-phenylen-diamin	2,17	0	1,94	0	1,53	0,19
5	N,N,N',N'-Tetramethyl-benzidin	2,20	0,0003	1,97	0,0002	1,56	0,24
6	3,3'-Dimethoxy-4,4'-bis-(dimethylamino)-biphenyl	2,23	0,005	2,00	0,005	1,59	0,22
7	N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-phenylendiamin	2,31	0,13	2,08	0,17	1,67	0,42
8	N,N-Dimethyl-p-anisidin	2,32	0,15	2,09	0,30	1,68	0,57
9	Tri-(p-anisyl)-amin	2,35	0,23	2,12	0,59	1,71	0,53
10	Di-(p-anisyl)-p-biphenylamin	2,42	1,00 [*]	2,19	0,56	1,78	1,00 [*]
11	4-Dimethylamino-biphenyl	2,52	0,50	2,29	0,75	1,88	0,44
12	Di-(p-biphenyl)-p-anisylamin	2,53	0,51	2,30	1,00 [*]	1,89	0,50
13	N,N-Dimethylanilin	2,54	0,01	2,31	0,02	1,90	0,60
14	N,N-Dimethyl-p-toluidin	2,55	0,16	2,32	0,48	1,91	0,61
15	Tri-(p-biphenyl)-amin	2,63	0,40	2,40	0,57	1,99	0,29
16	4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon	2,71	0,04	2,48	0,20	2,07	0,25
17	Tri-(p-fluorphenyl)-amin	2,75	0,16	2,52	0,19	2,11	0,27
18	4-Dimethylamino-benzophenon	2,79	0,02	2,56	0,22	2,15	0,09
19	4-Dimethylamino-benzonitril	2,81	0,03	2,58	0,06	2,17	0,05

*Intensitäts-Bezugssystem

Die ECL-Eigenschaften der beiden nicht aufgeführten Fluoranthenderivate DFF und TEFF unterscheiden sich in Anbetracht der relativ hohen Schwankungen der Intensitätswerte, die vor allem bei den partiell irreversibel oxydierten Aminen bis zu 20 % betrugen, nur unwesentlich von denen des Triphenylderivates. Durch graphische Auftragung der Meßpunkte und Einzeichnen der für das gewählte Konzentrationsverhältnis $x = 3$ nach Beziehung (166) berechneten Kurve wurden in der oben beschriebenen Weise die Triplettenergien E_T der Kohlenwasserstoffe bestimmt. In Abb. 66 ist dieses für 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen dargestellt.

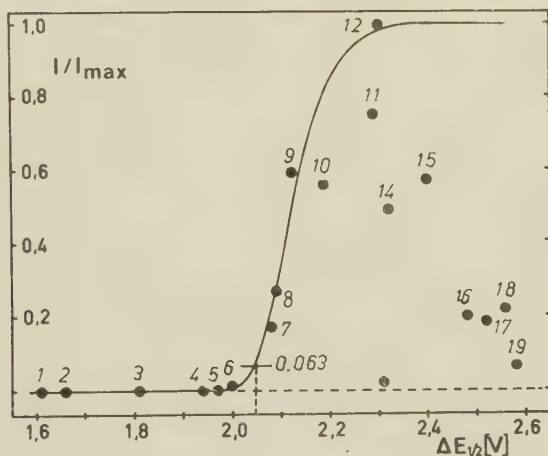


Abb. 66 Relative ECL-Intensitäten von gemischten Systemen des 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthens ($c = 3,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) mit einigen tert. aromatischen Aminen (vgl. Tab. 47, $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) als Funktion von $\Delta E_{1/2}$ sowie nach Gl. (166) mit $x = 3$ berechneter Kurvenverlauf.

Die starken durch individuelle Eigenschaften der Amine bedingten Abweichungen von der berechneten Abhängigkeit ermöglichen auch hier nur eine Berücksichtigung der im Anstiegsgebiet liegenden Meßpunkte. Die erhaltenen E_T -Werte sowie die als Mittel zwischen den 0-0-Übergängen der Absorptions- und Fluoreszenzspektren bestimmten Singulettenergien sind in Tabelle 48 wiedergegeben.

Tabelle 48 Triplet- und Singulett-Anregungsenergien von Fluoranthen, 7,8,10-Triphenyl-fluoranthen, 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen und Rubicen

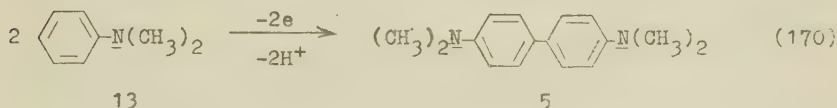
Verbindung	E_T [eV] $\pm 0,05$	E_S [eV]
F	2,33	3,0 [18]
TPF	2,28	3,10
DPAF	2,05	2,74
RC	1,53	2,28

Der als mögliche Abweichung für die Triplettenenergie angegebene Wert von $\pm 0,05$ eV wurde aus dem am Fluoranthen diskutierten Einfluß der nicht genau bekannten Größen Φ_t und $\Delta S_{A \rightarrow 3A}^0$ sowie der dort gefundenen Differenz gegenüber Phosphoreszenzdaten abgeschätzt.

Die beiden weiteren energetischen Bedingungen (50) und (51) (vgl. Abschnitt V/1), die neben dem in Gleichung (166) enthaltenen Energiekriterium für den Triplet-Mechanismus gelten, sind für die untersuchten Kohlenwasserstoff-Amin-Kombinationen erfüllt, wie ein Vergleich der in Tab. 48 wiedergegebenen Triplettenenergien mit den aus UV-Daten bestimmten Singulettenergien und den oberhalb 2,6 eV liegenden Triplettenenergien der aromatischen Amine [483,484] zeigt. Die relativ großen Abweichungen der ECL-Intensitäten von dem durch (166) vorgegebenen Verlauf (vgl. Tab. 47 und Abb. 66) können daher nur durch die speziellen Eigenschaften der Amine bzw. der Amin-Kohlenwasserstoff-Systeme erklärt werden.

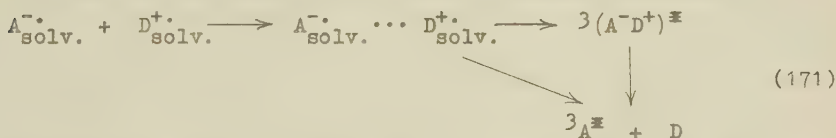
Wie auch bei den Untersuchungen am Fluoranthen gefunden wurde, besitzt die Stabilität der Amin-Radikalkationen den größten Einfluß auf die Intensität. So wurde bei der Aufnahme der Intensitäts-Zeit-Kurven beobachtet, daß die Systeme mit 4,4'-Bis-(dimethylamino)-benzophenon 16, 4-Dimethylamino-benzophenon 18 und 4-Dimethylamino-benzonitril 19, deren Radikationen auch nach elektrochemischen Untersuchungen relativ instabil sind, neben einer geringen Emissionsintensität auch eine geringe Lumineszenzdauer besitzen. Die durch schnelle irreversible Folgereaktionen begrenzte Lebensdauer der Kationen des Dimethylanilins 13 [311] kann ebenfalls als Ursache für die geringe Intensität der

entsprechenden Systeme mit 7,8,10-Triphenylfluoranthren und 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthren angesehen werden. Mit Rubicen wird hingegen ein kaum von anderen Aminen, die stabile Radikationen bilden, abweichender Wert gefunden. Da bei der verwendeten Aminkonzentration ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) als Hauptprodukt der Folgereaktion N,N,N',N'-Tetramethylbenzidin 5 entsteht [311], müssen die Radikalkationen dieser Verbindung als eigentlicher Reaktionspartner für die Kohlenwasserstoff-Radikalanionen angesehen werden.



Die Ladungsübertragung mit den Benzidin-Radikalkationen führt jedoch aus energetischen Gründen (Gl. 166) beim Rubicen zu erheblich höherer Ausbeute an angeregten Zuständen als bei den beiden anderen Kohlenwasserstoffen.

Eine relativ hohe Intensität wird bei Verwendung von Aminen mit Biphenyl-Gruppierungen 10 - 12 und 15 gefunden. Dieses kann einerseits dadurch bedingt sein, daß bei diesen Verbindungen der Zerfall der als Zwischenstufen der Ladungsübertragungsreaktion (37) von WELLER und ZACHARIASSE [118-120] angenommenen solvatisierten Ionenpaare und angeregten Molekülkomplexe in den Triplettzustand aus sterischen Gründen besonders begünstigt ist.



Andererseits wird der löschende Einfluß der Amine auf den angeregten Singulettzustand [485] sowohl durch das Ionisierungspotential als auch durch sterische Faktoren bestimmt. So führen NAHAJIMA und AKAMATU den relativ geringen effektiven Löschradius einiger Anilin- und Naphthylaminderivate auf sterische Effekte zurück [487].

Die elektrochemische Lumineszenz von gemischten Systemen, die neben Rubicen als zweiten Kohlenwasserstoff Anthracen oder 9,10-Diphenylantracen enthalten, wurde von FLEET, KELIHER,

KIRKBRIGHT und PICKFORD untersucht [132]. Da auch hier der Triplet-Mechanismus vorausgesetzt werden muß, sollte wegen der höheren Triplettenenergie der Anthracene (1,8 eV, [491]) nur die Emission des Rubicens ($E_T = 1,53$ eV, s. Tab. 48) beobachtbar sein. Während dieses bei niedrigen Anregungsspannungen bestätigt wird, kann der erhebliche Anteil an 9,10-Diphenylanthracen-Emission bei Gültigkeit des Kriteriums (50) nur durch eine direkte Singulettanregung erklärt werden.

c) Systeme mit zweifach geladenen Molekülonen und Ferrocinium-Kationen

Mit Hilfe der Bedingung (50) läßt sich auch das völlige Fehlen der Emission im System Rubicen/N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin erklären. In Tabelle 49 sind die aus den Halbstufenpotentialen berechneten Freien Reaktionsenthalpien ΔG_O^0 bzw. ΔG_T^0 für die Reaktionen der Radikationen und zweifach geladenen Ionen der beiden Komponenten bei Bildung des Grundzustandes bzw. des Tripletzustandes von Rubicen wiedergegeben.

Tabelle 49 Freie Reaktionsenthalpien ΔG_O^0 und ΔG_T^0 der möglichen Elektronentransferprozesse im System Rubicen (A)/N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylen-diamin (D)

Reaktion	$\Delta G_O^0 = -n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2}$ [eV]	ΔG_T^0	$-n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} + E_T$ [eV]
$A^{\cdot-} + D^{+\cdot}$ (37)	-1,25		+0,28
$A^{\cdot-} + D^{++}$ (172)	-1,76		-0,23
$A^{--} + D^{+\cdot}$ (173)	-1,69		-0,16
$A^{--} + D^{++}$ (174)	-4,60		-3,07

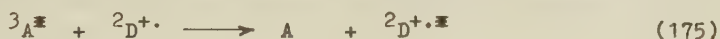
Die Ladungsübertragung zwischen den Radikationen führt aus energetischen Gründen ($\Delta G_T^0 = +0,28$ eV) nicht in den Tripletzustand. Desgleichen wird auch bei der Reaktion (173) der Rubicen-Dianionen mit den Radikationen des Amins kein angeregter Rubicen-Zustand gebildet. Hingegen reicht die beim Elektronentransfer (172) oder (174) zwischen den Dikationen des Amins und den Radikalanionen bzw. den Dianionen des Rubicens freigesetzte Energie

bei weitem für die Besetzung des Triplettzustandes bzw. im Falle der Reaktion (174) sogar für die Besetzung angeregter Singulettzustände aus.

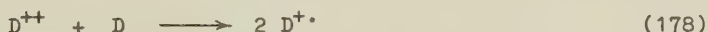
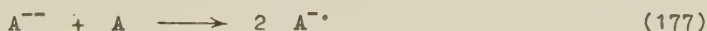
Daß bei den potentiostatischen Versuchen für die Reaktion (172) keine Lumineszenz nachweisbar war, läßt sich dadurch erklären, daß die gleichzeitig gebildeten Radikationen des Tetramethyl-p-phenylendiamins durch die niedrige Lage ihrer Anregungsenergie die Reaktionsenthalpie strahlungslos abführen.



Dieser Desaktivierungsprozeß steht im engen Zusammenhang zur Triplettlöschung durch Radikationen, die von HOYTINK theoretisch untersucht wurde [136] und als Ursache für den Magnetfeldeffekt auf die ECL-Intensität beim Triplett-Mechanismus angesehen wird (vgl. Abschnitt II/5). Als Mechanismus dieser nahezu diffusionskontrollierten Reaktion ist nach HOYTINK sowohl ein Energietransfer (175) als auch ein Elektronentransfer (176) denkbar.



Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu Angaben von MALOY und BARD [62], die bei Messungen an der rotierenden Scheiben-Ring-Elektrode für das System 9,10-Diphenylantracen/N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin im Potentialbereich der Dikationenbildung eine Zunahme der Intensität beobachteten und daraus eine effektive Triplettbildung bei der Reaktion (172) ableiten. Eine solche Intensitätszunahme wurde auch von uns im Bereich höherer Oxydations- oder Reduktionsstufen einiger gemischter Systeme gefunden (vgl. Abb. 63). Da diese Erscheinung jedoch nur dann auftritt, wenn auch die Reaktion (37) der Radikationen mit einer Emission verbunden ist, kann sie nur durch der Triplettbildung vorgelagerte Synproportionierungsreaktionen (177) und (178) erklärt werden.



Die mit einer stark negativen Reaktionsenthalpie verbundene

Übertragung von zwei Elektronen bei der Reaktion (174) wird von FREED und FAULKNER [78] aufgrund der durch starke Coulomb-Kräfte bedingten großen Reaktionsgeschwindigkeit für eine Möglichkeit zur Erzeugung angeregter Zustände mit hoher Ausbeute gehalten.



Die ECL-Versuche verliefen jedoch auch bei Potentialen der alternierenden Bildung der relativ stabilen zweifach geladenen Ionen des Rubicens und des Tetramethyl-p-phenylendiamins ohne Emission. Dieses Resultat weist darauf hin, daß die Übertragung der beiden Elektronen nicht gleichzeitig erfolgt. Andererseits besitzt die Reaktion (174) unter den gewählten Anregungsbedingungen auch nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, da die zweifach geladenen Ionen zum überwiegenden Teil durch die Redoxprozesse (172), (173), (177) und (178) verbraucht werden. Weiterhin sollte die Lumineszenzintensität in erheblichem Maße durch den fluoreszenzlöschenden Einfluß des in unmittelbarer Nähe von ${}^1A^{\#}$ gleichzeitig entstehenden Amins beeinträchtigt werden.

Der Einfluß des neben dem Triplettzustand ${}^3A^{\#}$ beim Elektronentransfer (37) gebildeten Produktes D auf die Lumineszenzausbeute wurde auch bei den von uns durchgeführten Versuchen zur Redoxreaktion zwischen den Radikalanionen einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und den Ferrocenkationen deutlich. Unabhängig von der Triplettenergie des Kohlenwasserstoffs war weder beim Rubren ($E_T = 1,1 - 1,2$ eV) noch beim Perylen ($E_T = 1,56$ eV) oder 9,10-Diphenylantracen ($E_T = 1,8$ eV) eine Lumineszenz nachweisbar, obwohl die Stabilität der Ferrocinium-Ionen durch mehrere Arbeiten gesichert ist [492-494], und das durch Gleichung (166) ausgedrückte Energiekriterium erfüllt ist.



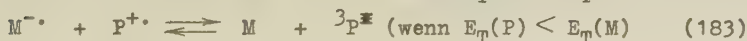
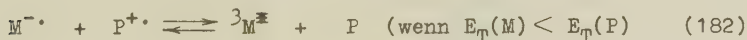
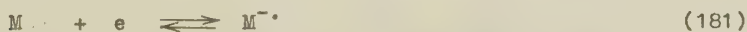
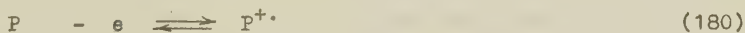
Die effektive Triplettlöschung des Ferrocens ermöglicht hier offenbar eine strahlungslose Abgabe der Reaktionsenergie schon während der Ladungsübertragung. Da entsprechend niedrigliegende Energieniveaus des Ferrocens auf spektroskopischem Wege bisher nicht nachgewiesen werden konnten [495,496], halten FRY, LIU und HAMMOND [497] einen Löschmechanismus durch Energieübertragung auf das Ferrocen für unwahrscheinlich und nehmen statt dessen

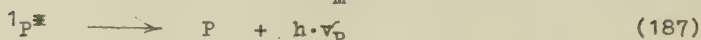
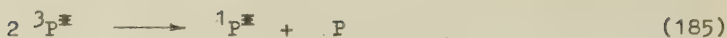
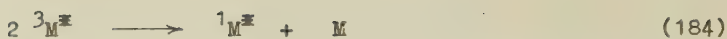
einen Schweratomeffekt in einem intermediär entstehenden aktivierten Komplex als Ursache für die Triplett-Desaktivierung an. Eine Desaktivierung bereits im Übergangszustand der Reaktion (179) geht auch daraus hervor, daß durch Zusatz von N,N,N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin, dessen anodisches Halbstufenpotential etwas unterhalb dessen von Ferrocen liegt, die Emission trotz Anwesenheit des Eisenkomplexes mit geringer Intensität auftritt.

Diese Beispiele zeigen, daß neben der Beachtung thermodynamischer Kriterien für eine Diskussion der Lumineszenzintensitäten gemischter Systeme auch die Lage der Energieniveaus des nicht lumineszierenden Partners sowie sterische Einflüsse und spezifische Wechselwirkungsmöglichkeiten der Reaktanden in den zur Emission führenden Teilreaktionen und Übergangszuständen berücksichtigt werden müssen.

3. Über die Elektronentransferlumineszenz bei der Reaktion zwischen den Radikalkationen von Δ^2 -Pyrazolinen und den Radikalanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe und Carbonylverbindungen [149]

1,3-Diaryl-substituierte Δ^2 -Pyrazoline zeichnen sich durch intensive Fluoreszenz aus (Literaturübersicht siehe Abschnitt III/9) und sind in aprotischen Lösungsmitteln zur Bildung relativ stabiler Radikalkationen befähigt. Neben der anodischen Dimerisierung der N-Phenyl-Derivate wirkt sich jedoch vor allem die Instabilität der bei relativ negativem Potential entstehenden Radikalanionen (Abschnitt III/9) komplizierend auf die elektrochemische Lumineszenz dieser Verbindungen aus. In gemischten ECL-Systemen, die neben dem Pyrazolinderivat P eine weitere zu beständigen Radikalanionen reduzierbare Komponente M enthalten, kann hingegen eine dauerhafte Emission beobachtet werden. Die in diesem Abschnitt betrachteten ECL-Systeme reagieren nach einem Triplett-Mechanismus, während gemischte Singulettssysteme mit Δ^2 -Pyrazolinen unter V/6 behandelt werden.





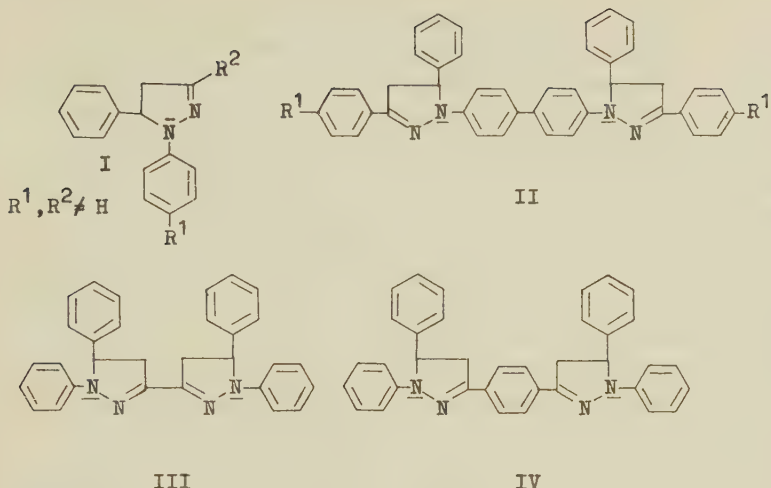
P = Δ^2 -Pyrazolin-Derivat I, II, III oder IV;

M = Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff,
Carbonylverbindung.

Unter der Voraussetzung, daß das in den vorigen Abschnitten behandelte thermodynamische Kriterium erfüllt ist, emittiert von beiden Komponenten immer der Partner mit der kleineren Triplettenergie (vgl. Gl. 182 u. 183). Ist sowohl M als auch P prinzipiell zur Lumineszenz befähigt, so kann daher mit Hilfe spektroskopischer Untersuchungen die relative Höhe der Triplettenergien abgeschätzt werden. Der E_{T} -Wert von 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol wurde so zu 2,5 eV bestimmt [64].

Über die Triplettenergie von 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolinen ist bisher wenig bekannt. Die Kenntnis dieser Größe ist jedoch unter anderem im Rahmen der Aufklärung des Mechanismus der Photooxydation mit Sauerstoff [289], die die praktische Anwendung der Verbindungen als optische Aufheller in der Textilindustrie [269] erschwert, von Interesse. Die von NURMUCHAMETOV u. Mitarb. beschriebene schwache Phosphoreszenz entsteht erst bei Anregung im Bereich höherer Absorptionsbanden und konnte nicht dem konjugierten π -Elektronensystem des Pyrazolins $\text{Ar}-\ddot{\text{N}}=\text{N}=\text{C}-\text{Ar}$ zugeordnet werden [403,404]. LEAVER bestimmte daher den E_{T} -Wert von 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin durch Untersuchung des Triplett-Triplett-Energietransfers von Donatoren unterschiedlicher Triplettenergie auf das Pyrazolin mit Hilfe von ESR-Messungen zu $2,04 < E_{\text{T}} < 2,12$ eV [407]. Dieses scheint gleichzeitig der einzige bisher bekannte Wert für 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolin-Derivate zu sein.

Ein relativ einfacher Weg zur Ermittlung der Triplettenergien weiterer Δ^2 -Pyrazoline sollte die Untersuchung der elektrochemischen Lumineszenz bei Anwendung der energetischen Kriterien sein. Für die Messungen wurden die Verbindungen I, II, III und IV, die unter ECL-Bedingungen nicht der anodischen Dimerisierung unterliegen, ausgewählt.



Als zweite Komponente für die ECL-Studien wurde eine Reihe von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen ausgewählt, die in DMF zu verhältnismäßig beständigen Radikalanionen reduziert werden können.

Neben Angaben über die Triplettenergien sollten die Untersuchungen an den Pyrazolin/Kohlenwasserstoff-Systemen auch Aussagen über die Gültigkeit und den Anwendungsbereich des zweiten oben genannten Energiekriteriums (Gl. 182 u. 183) gestatten, das bisher nicht systematisch geprüft wurde.

a) Elektrochemische Lumineszenz gemischter Systeme von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich in DMF in verhältnismäßig stabile Radikalanionen überführen und zeichnen sich durch sehr gute Fluoreszenzfähigkeit aus. Sie stellen somit geeignete Partner für die gemischte ECL der Δ^2 -Pyrazoline I - IV dar. Für diese Untersuchungen wurden Rubren (R), Rubicen (RC), Perylen (PER), 9,10-Di-biphenylylanthracen (DBPA), 9,10-Diphenylanthracen (DPA), 9,10-Dimethylanthracen (DMA), 9-Phenylanthracen (PA), Anthracen (A), 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]-fluoranthren (DPAF), Pyren (PYR), 7,8,10-Triphenylfluoranthren (TPF),

Fluoranthen (F) oder Chrysen (CHR) verwendet. Die kathodischen Halbstufenpotentiale dieser Verbindungen sind mit -1,06 bis -2,25 V (vgl. Tab. 50) allgemein positiver als die der Δ^2 -Pyrazoline (-2,10 bis -2,53 V), so daß in der negativen Phase der Lumineszenzanregung bevorzugt die Kohlenwasserstoff-Radikalanionen gebildet werden. Lediglich der Wert für Chrysen (-2,25 V) ist negativer als die Halbstufenpotentiale von I-25 (-2,17 V), I-26 (-2,16 V) und I-37 (-2,10 V). Komplikationen ergeben sich auch für das Pyrazolin II-10 durch die bereits bei -1,81 V ablaufende reduktive Abspaltung von Bromidionen. Daher konnten mit diesen Verbindungen nur Kohlenwasserstoffe mit positiverem kathodischem Halbstufenpotential eingesetzt werden.

Die Oxydationshalbstufenpotentiale der Pyrazolinderivate (+0,46 bis +0,78 V) sind hingegen ausnahmslos negativer als die der verwendeten Kohlenwasserstoffe. Abgesehen von den oben genannten Ausnahmen, die nicht in die Versuche einbezogen wurden, kann also in allen Fällen vorausgesetzt werden, daß bei Anregung der Lumineszenz an zwei gleich großen Elektroden mit Rechteckspannungen, die genauso groß oder nur wenig größer als die Differenz der Halbstufenpotentiale von P und M sind, abwechselnd die Radikalanionen $M^{\cdot-}$ des Kohlenwasserstoffs und die Radikalkationen $P^{\cdot+}$ des Pyrazolins gebildet werden. Einen eindeutigen Beweis dafür, daß die Lumineszenz über diese Zwischenstufen entsteht, lieferte die Messung der Intensitäts-Potentialkurven für eine Reihe von Systemen mittels der bereits oben beschriebenen Dreielektrodenanordnung. Wie aus Abb. 67 für zwei Beispiele, bei denen einmal das Pyrazolin (DPAF/III-1) und einmal der Kohlenwasserstoff (PER/I-36) emittiert, hervorgeht, stimmt hierbei der Lumineszenzbeginn sehr gut mit dem Oxydations- bzw. Reduktionsbeginn der Komponenten überein.

Für die Aufnahme der ECL-Spektren sowie zur Messung der relativen ECL-Intensitäten wurden Zweielektrodenanordnungen benutzt.

Die zur Anregung der Lumineszenz benötigte Rechteckspannung wurde durch Leistungsverstärkung des Ausgangssignals eines Tiefstfrequenzgenerators (10^{-3} bis 10^3 Hz) EMG 1117/3 (Budapest) mittels eines symmetrischen Emitterfolgers erzeugt. Für diese Untersuchungen wurde eine Frequenz von 50 Hz gewählt.

Die ECL-Spektren wurden mit einem Model MPF-2A-Fluoreszenz-Spektrophotometer (Hitachi Ltd. Tokyo, Japan) aufgenommen. Hierzu wurde der für die Fluoreszenzmessungen vorgesehene Küvetteneinsatz durch den in Abb. 68a dargestellten ECL-Meßeinsatz ersetzt,

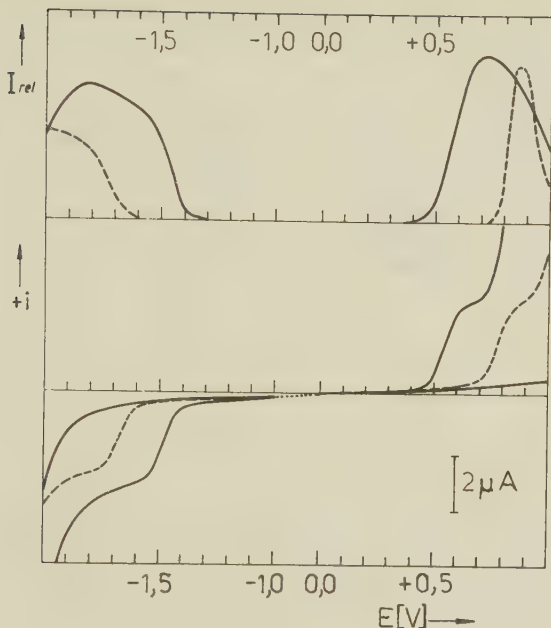


Abb. 67

Voltammogramme und Potentialabhängigkeit der ECL der Systeme DPAF/III-1 (—) und PER/I-36 (---) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$. Konzentration aller Komponenten $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

der die Justierung der ECL-Zelle, das Arbeiten bei konstanter Temperatur und das Rühren der Lösung gestattete. Zur Korrektur der während der Aufnahme eines Spektrums (1-5 min) möglichen Schwankungen der ECL-Intensität wurde die Lumineszenz gleichzeitig mittels eines zusätzlichen Photomultipliers, der mit dem Zellengehäuse über ein Lichtleitkabel verbunden war, gemessen. Der Photostrom wurde nach entsprechender Verstärkung durch ein Röhrenvoltmeter URV-2/3 und Glättung dem Referenzeingang des Spektrometerschreibers zugeführt. Zur Durchführung der Messungen wurden 10 ml einer 0,1 M Lösung von Tetraäthylammoniumperchlorat in DMF, die die jeweils untersuchten Komponenten P und M in gleichen Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l enthielten, in die Meßzelle (Abb. 68b) eingefüllt. Der Sauerstoff wurde durch Einleiten von trockenem Argon entfernt. Die Rechteckspannung, die in allen Fällen etwa 0,2 bis 0,3 V größer als die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen von P und M war, wurde zur Erzeugung der Lumineszenz an die gleich tief in die Lösung eintauchenden Platindrahteletroden angelegt. Die Intensität der Lumineszenz war unter diesen Bedingungen auch ohne Rühren der Lösung mehrere Stunden lang weitgehend konstant.

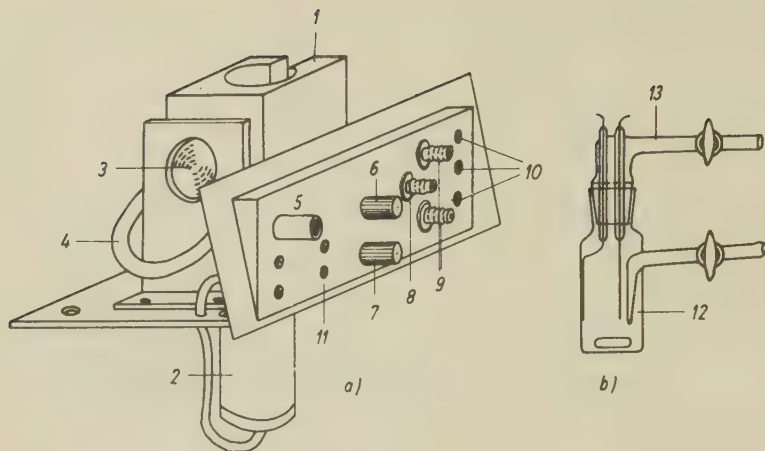


Abb. 68

a) ECL-Meßeinsatz für das Fluoreszenz-Spektralphotometer MPF 2A. 1 = Aluminiumblock für den Einsatz der ECL-Zelle mit Hohlräumen für den Durchfluß des Temperiermediums und Öffnungen für das Einblasen von trockener Luft für Messungen bei tiefer Temperatur; 2 = Magnet-Rührmotor; 3 = Linse zur Fokussierung der ECL-Emission auf den Eintrittsspalt des Monochromators; 4 = Lichtleitkabel; 5 = Verbindungsbuchse zum Anschluß des Lichtleitkabels für die Messung des Referenzsignals; 6 und 7 = Knöpfe zur Justierung der ECL-Zelle senkrecht zur und in Richtung des Strahlenganges; 8 = Anschluß der Trockenluftzuführung; 9 = Anschluß für den Thermostaten; 10 = Steckbuchsen für die ECL-Anregungsspannung; 11 = Stromzuführung für den Rührmotor.

b) Meßzelle für ECL-Spektren. 12 = Meßgefäß mit Inertgaseinleitungsrohr und Magnetrührer; 13 = Einsatz mit zwei gleich tief in die Lösung eintauchenden Pt-Draht-Elektroden.

Um eine Verfälschung der Emissionsspektren durch Reabsorption des emittierten Lichtes so weit wie möglich zu vermeiden, wurde eine der beiden Elektroden unmittelbar an der Gefäßwand angeordnet, während sich die zweite Elektrode außerhalb des Strahlenganges des Spektrometers befand. Unter diesen Bedingungen wurden die kurzwelligen Emissionsbanden des Anthracens bzw. des 9,10-Dimethylantracens ($\lambda_{\max} = 382$ bzw. 405 nm) nur wenig erniedrigt, auch wenn als zweite Komponente 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl II-1 ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) mit einem Absorptionsmaximum bei 394 nm ($\lambda_{\max} = 4,75 \cdot 10^4$) in der Lösung anwesend war.

Die Korrektur bezüglich der spektralen Empfindlichkeit des Spektrometers erfolgte nach der Methode von LIPPERT u.a. [498] mit Hilfe der Spektren von β -Naphthol, Chinin, m-Nitrodimethylanilin und 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben.

Reabsorption der emittierten Strahlung und Beeinflussung des Spektrums durch zeitliche Schwankungen der Lumineszenzintensität können somit weitgehend ausgeschlossen werden. Hierdurch sowie durch die geringen notwendigen Spaltbreiten ($\Delta\lambda = 3$ bis 5 nm) ermöglichte der Vergleich der ECL-Spektren mit den Fluoreszenzspektren der Komponenten in allen Fällen eine eindeutige Identifizierung der emittierenden Komponente M^π oder P^π . In Tabelle 50 ist dieses für die untersuchten Systeme wiedergegeben.

Bei den Systemen mit Rubren, Rubicen und Perylen wurde für alle Pyrazoline ausschließlich die Kohlenwasserstoff-Emission beobachtet. Ein sehr geringer langwelliger Anteil bei den Perylenhaltigen Systemen könnte auf Sekundärfluoreszenz durch das Pyrazolin zurückzuführen sein. Mit wachsender Triplettenenergie tritt jedoch in zunehmendem Maße das jeweilige Pyrazolinspektrum in den Vordergrund, so daß beim Chrysen in allen Fällen die Pyrazolinbande erscheint. Im Übergangsgebiet werden zum Teil beide Komponenten gleichzeitig beobachtet, wie z.B. aus Abb. 69 für die ECL-Spektren von 6 Systemen mit 1-p-Anisyl-3-p-biphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-25 hervorgeht.

Während das Spektrum des Systems mit Perylen mit dem Fluoreszenzspektrum des Kohlenwasserstoffs übereinstimmt, ist beim 9,10-Dibiphenylanthracen in geringem Maße und beim 9,10-Diphenylanthracen und 9,10-Dimethylantracen in der gleichen Größenordnung auch die Pyrazolinbande vorhanden. Beim Anthracen ist die Bande des Kohlenwasserstoffs nur noch schwach erkennbar, und im System mit 7,14-Diphenyl-acenaphtho [1,2-k]fluoranthren emittiert lediglich das Pyrazolin.

Im Spektrum von DMA tritt eine langwellige Bande bei 570 nm auch immer dann auf, wenn entsprechend der Lage der Triplettenenergien das Pyrazolin nicht emittieren sollte (z.B. mit I-29, I-33 und I-2). Diese Bande ist auf die bei ECL-Versuchen am DMA schon häufig beobachtete Excimerenbildung [93,118,164] zurückzuführen und besitzt eine wesentlich geringere Intensität als das in Abb. 69 mit DMA ausgewiesene Pyrazolin-Maximum. In wesentlich stärkerem Maße wirkt sich hingegen die Excimerenbildung auf das Spektrum des Pyrens aus [58,62]. Eine eindeutige Unterscheidung der unstrukturierten Excimerenemission bei 470 nm von der Pyrazolinbande ist jedoch auch hier mit Hilfe der kurzwelligen Monomerenemission des Pyrens möglich, die in keinem der mit diesem Kohlen-

Tabelle 50 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen zur elektrochemischen Lumineszenz von Kohlenwasserstoff (M)/ Δ^2 -pyrazolin(P)-Systemen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /DMF. Die Emission stammt von der jeweils mit * gekennzeichneten Komponente.

Kohlenwasserstoff M				R	RC	PER	DBPA	DPA
Δ^2 -Pyrazolin P		E_T [eV] ^{a)}		1,25	1,53	1,56	1,74 ^{b)}	1,77
Nr.	R ¹	R ²	$E_{1/2}$ [V] (GKE) ^{c)}	-1,37	-1,06	-1,67	-1,73	-1,84
I-23	OCH ₃	C ₆ H ₅	+0,61	M*	M*	M*	-	M*
I-25	OCH ₃	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	+0,59	M*	M*	M*	M*, P*	M*, P*
I-26	OCH ₃	CH=CH-C ₆ H ₅	+0,58	M*	M*	M*	M*, P*	P*
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	+0,75	-	-	M*	M*	M*
I-33	CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	+0,66	-	-	M*	-	M*
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	+0,78	M*	M*	M*	-	M*
I-37	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	+0,78	M*	M*	M*	M*, P*	P*
I-2	H	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	+0,46	-	-	-	-	M*
II-1	H	-	+0,56	-	-	M*	-	-
II-3	OCH ₃	-	+0,54	-	-	M*	-	-
II-10	Br	-	+0,58	-	-	M*	M*	M*
III-1	-	-	+0,49	-	M*	M*	P*	M*, P*
IV-1	-	-	+0,73	-	-	M*	-	-

a) Die Triplettenenergien wurden aus [95,116,118,228] entnommen (s.a. Abschnitt V/2).

b) Die Triplettenenergie des DBPA ist nicht bekannt. Der Einfluß der beiden Phenylgruppen wurde hier im Vergleich zu DPA mit -0,03 eV in Rechnung gestellt.

c) Oxydationshalbstufenpotentiale in Acetonitril und Reduktionshalbstufenpotentiale in DMF.

	M	DMA	PA	A	DPAF	PYR	TPF	F	CHR
	$E_T[\text{eV}]^a)$	1,80	1,81	1,82	2,05	2,10	2,28	2,30	2,44
P	$E_{1/2}[\text{V}]$ (GKE) ^{c)}	-2,03	-1,94	-1,94	-1,47	-2,09	-1,70	-1,74	-2,25
I-23	+0,61	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$
I-25	+0,59	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-	-	$P^{\pm}$	-
I-26	+0,58	$P^{\pm}$	-	-	$P^{\pm}$	-	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-
I-29	+0,75	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}$	-	$\underline{M^{\pm}}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$
I-33	+0,66	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}$	-	$\underline{M^{\pm}}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$
I-36	+0,78	$\underline{M^{\pm}}$	-	-	$\underline{M^{\pm}}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-	$P^{\pm}$
I-37	+0,78	$P^{\pm}$	-	-	$P^{\pm}$	-	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-
I-2	+0,46	$\underline{M^{\pm}}$	-	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$
II-1	+0,56	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-	-	-	-
II-3	+0,54	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-	-
II-10	+0,58	$\underline{M^{\pm}}$	-	-	$P^{\pm}$	-	-	-	-
III-1	+0,49	$P^{\pm}$	-	$P^{\pm}$	-	-	-	-	-
IV-1	+0,73	$\underline{M^{\pm}}$	-	$\underline{M^{\pm}}, P^{\pm}$	$P^{\pm}$	-	-	-	-

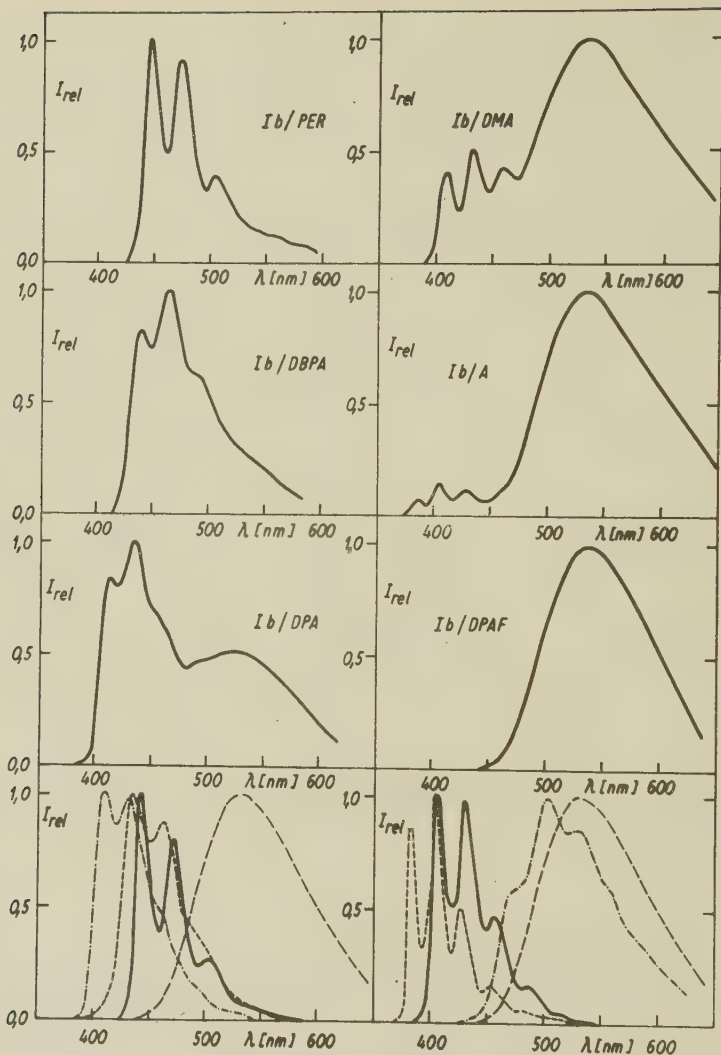


Abb. 69 Spektren der gemischten ECL von 1-p-Anisyl-3-p-biphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-25 mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ($c_p = c_M = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l für PER, DPA, DMA und A bzw. $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l für DBPA und DPAF) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ sowie Fluoreszenzspektren ($c = 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) in DMF links unten von PER (—), DBPA(---), DPA (----) und I-25 (— — —) sowie rechts unten von DMA (—), A (---), DPAF (-----) und I-25 (— — —).

wasserstoff untersuchten Systeme auftrat.

Im Zusammenhang mit dem hier untersuchten Energiekriterium (Gl. 182 und 183) sind vor allem die ECL-Systeme im Übergangsgebiet von $M^{\pm}$ zu $P^{\pm}$ von Interesse. Eine Reihe der nach Tab. 50 möglichen M/P-Kombinationen, die weit außerhalb dieses Gebietes liegen, wurde daher nicht untersucht. Der jeweils emittierende Partner läßt sich hier durch Vergleich mit den übrigen Systemen ohne weiteres vorhersagen.

b) Elektrochemische Lumineszenz gemischter Systeme von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen mit Carbonylverbindungen

Chinone und Benzil wurden von CHANG, HERCULES und ROE [109] bzw. von GRABNER und BRAUER [124] als Radikalanionen bildende Komponente in gemischten ECL-Versuchen an Rubren und Perylen eingesetzt. Um den relativ geringen Potentialbereich der $E_{1/2}$ -Werte dieser Verbindungen vor allem ins Negative zu erweitern, wurden in unsere Versuche darüber hinaus eine Reihe von Benzophenonderivaten, substituierten Benzilen und anderen Dicarbonylverbindungen sowie N-p-Tolyl-phthalimid einbezogen (s. Tab. 51). Über die elektrochemische Bildung und die Stabilität der Radikalanionen von Verbindungen dieses Typs in aprotischen Lösungsmitteln wurde in der Literatur schon häufig berichtet [193,499-502]. Die im Vergleich zu den Pyrazolinen für das Auftreten der Lumineszenz nach Gl. (183) erforderliche höhere Triplettenergie ist für die Benzophenonderivate gesichert, wie die Werte für Benzophenon (2,98 eV), p-Cyanobenzophenon (2,88 eV) und p,p'-Bis-dimethyl-amino-benzophenon (2,65 eV) zeigen [228]. Die Einführung einer zweiten Carbonylgruppe im Benzil (2,32 eV) senkt den Wert jedoch beträchtlich, so daß die Triplettenergien der substituierten Benzile, des 1,4-Dicinnamoylbenzols und des 1,4-Bis-[β -benzoyl-vinyl]-benzols in der gleichen Größenordnung liegen sollten wie die einiger der untersuchten Pyrazoline. Das trifft auch auf das Phenanthrenchinon (2,12 eV) zu [503].

Die Lumineszenz, die unter Verwendung von Rechteckimpulsmethoden in Lösungen eines Δ^2 -Pyrazolins und einer der Carbonylverbindungen in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ erzeugt wurde, entsteht als Folge der Reaktion der Pyrazolin-Radikalkationen mit den Ketyl-Anionen, wie auch hier durch Vergleich der Intensitäts-Potentialkurven mit den Polarogrammen sowie durch oszillopolarographische Untersu-

chungen an einer rotierenden Pt-Scheibenelektrode gekoppelt mit Intensitätsmessungen bewiesen wurde. Die ECL-Spektren stimmten in allen untersuchten Fällen mit den Fluoreszenzspektren des jeweiligen Pyrazolins überein.

Die an zwei gleich großen Platinelektroden nach der bereits im Abschnitt V/1 beschriebenen Methode bestimmten relativen ECL-Intensitäten sind für das 1-p-Anisyl-3-p-biphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-25 in Tabelle 51 der Differenz der Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{P}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{M})$ gegenübergestellt.

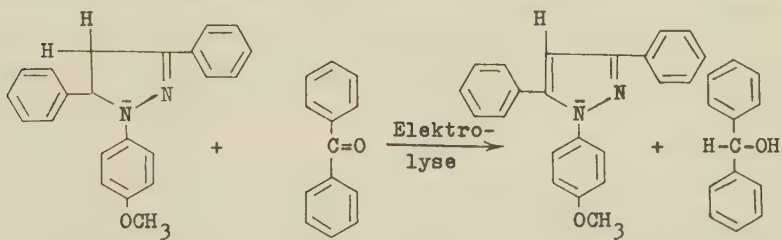
Tabelle 51 Kathodische Halbstufenpotentiale einiger Carbonylverbindungen M und relative ECL-Intensitäten in gemischten Systemen mit 1-p-Anisyl-3-p-biphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-25
 $(E_{1/2}^{\text{ox}} = +0,66 \text{ V}; c_{\text{P}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}; c_{\text{M}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l})$ in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{DMF}$.

Carbonylverbindung M	$E_{1/2}^{\text{red}}(\text{M})$ [V] (GKE)	$\Delta E_{1/2}$ [V]	I_{rel}
Phenanthrenchinon	-0,62	1,28	-
Anthrachinon	-0,86	1,52	-
4,4'-Diphenylbenzil	-1,06	1,72	-
Benzil	-1,14	1,80	-
1,4-Dicinnamoyl-benzol	-1,18	1,84	-
1,4-Bis-[β -benzoyl-vinyl]-benzol	-1,20	1,86	-
p-Methoxy-benzil	-1,22	1,88	-
Fluorenon	-1,28	1,94	0,06
Dibenzalacetone	-1,29	1,95	0,07
p-Cyanobenzophenon	-1,37	2,03	0,50
N-p-Tolyl-phthalimid	-1,40	2,06	0,53
4,4'-Diacetyl-biphenyl	-1,58	2,24	0,67
Benzophenon	-1,76	2,42	0,94
m-Methoxybenzophenon	-1,76	2,42	1,00
p-Methylbenzophenon	-1,82	2,48	0,50
p-Methoxybenzophenon	-1,86	2,52	1,00
p,p'-Dimethoxy-benzophenon	-1,99	2,65	0,58
p,p'-Bis-dimethylamino-benzophenon	-2,00	2,66	0,08

Eine Auftragung dieser relativen Intensitäten gegen $\Delta E_{1/2}$ und Auswertung mit Hilfe der im Abschnitt V/1 berechneten Kurven ermöglichte wegen der erheblichen Schwankungen der Intensitätswerte nur eine relativ grobe Abschätzung der Triplettenergie. Das trifft auch auf die mit den gleichen Carbonylverbindungen untersuchten Pyrazolinderivate I-26, I-2, II-1, III-1 und IV-1 zu. Die so erhaltenen E_T -Werte waren etwas höher als die aus den Spektren (Tabelle 52) ermittelten Werte, sie weichen jedoch um nicht mehr als 0,12 eV von diesen ab.

Die ECL-Intensitäten und die Lumineszenzdauer der gemischten Systeme mit den Benzophenonderivaten sind allgemein niedriger als bei den gemischten Systemen mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung des gleichen Pyrazolins. Die analytische Untersuchung einer 48 Std. unter ECL-Bedingungen (2,7 V Rechteckspannung, 50 Hz) elektrolysierten Lösung von 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 und Benzophenon mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie ergab 1-p-Anisyl-3,5-diphenylpyrazol, Benzhydrol und Benzpinakolin als Hauptprodukte der irreversiblen Umwandlung.

Diese Produkte werden auch bei der potentiostatischen Oxydation des Pyrazolins in Anwesenheit von Basen (Abschnitt III/5) bzw. bei der elektrochemischen Reduktion des Benzophenons gebildet.



(188)

Die direkte Übertragung eines Protons vom Radikalkation auf das Radikalanion in Konkurrenz zum Elektronentransfer ist als Primärschritt dieser Reaktion kaum anzunehmen, jedoch wird die Deprotonierung des Radikalkations über die Vermittlung des Lösungsmittels durch die gleichzeitige Anwesenheit des stark basischen Radikalanions offensichtlich begünstigt. Eine solche mittelbare Protonenübertragung zwischen den Radikationen muß allgemein als ein die Lumineszenzdauer von ECL-Systemen begrenzender Umstand beachtet werden.

$$[^3M^*] + [^3P^*] = \phi_t \cdot c_0 \quad (195)$$

ϕ_t stellt hierbei die Gesamtripletttausbeute der Reaktionen (182) und (183) dar. Die Konzentrationen der Radikationen und der angeregten Singulettzustände wurden in (194) nicht berücksichtigt. Das ist gerechtfertigt, da ihre Einbeziehung zu dem gleichen Ergebnis führt, wenn man von der Triplet-Löschwirkung der Radikationen zunächst absieht. Für das Konzentrationsverhältnis X von $^3P^*$ und $^3M^*$ erhält man mit (190), (194) und (195):

$$X = \frac{[^3P^*]}{[^3M^*]} = \sqrt{\left[\frac{(1-\phi_t)(1-K)}{2}\right]^2 + K} - \frac{(1-\phi_t)(1-K)}{2} \quad (196)$$

Diese Gleichung geht für $\phi_t = 1$ in folgende einfache Beziehung über:

$$X \phi_{t=1} = \frac{[^3P^*]}{[^3M^*]} = \sqrt{K} \quad (197)$$

Bei sehr kleinem ϕ_t , d.h. sehr großem Überschuß an nicht angeregter Ausgangssubstanz ist das Triplettkonzentrationsverhältnis identisch mit der Gleichgewichtskonstante K .

$$X \phi_{t \ll 1} = K \quad (197a)$$

Zwischen der Triplettkonzentration und der Emissionsintensität I besteht folgender Zusammenhang [79,228]:

$$I_M = \frac{k_{tt}}{2} \cdot \phi_{tt}^M \cdot \phi_f^M \cdot V_L \cdot [^3M^*]^2 \quad (151)$$

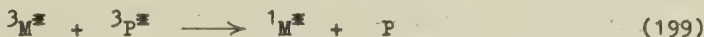
k_{tt} = Geschwindigkeitskonstante der Triplet-Triplett-Annihilation

ϕ_{tt}^M = Ausbeute angeregter Singulettzustände bei der Triplet-Triplett-Annihilation

ϕ_f^M = Fluoreszenzausbeute des emittierenden Partners

V_L = Lumineszenzvolumen

Eine analoge Gleichung gilt auch für I_P . Darüber hinaus ist jedoch auch die gemischte Triplet-Triplett-Annihilation zu berücksichtigen.



$$I_{M,P} = k_{tt}^{M,P} \cdot \phi_{tt}^{M,P} \cdot \phi_f^{M(P)} \cdot v_L \cdot [3M^{\pm}] \cdot [3P^{\pm}] \quad (200)$$

Für die Gesamtintensität I_0 gilt:

$$I_0 = I_M + I_P + I_{M,P} \quad (201)$$

Zur Auswertung experimenteller Ergebnisse interessiert nun der Anteil der durch die verschiedenen Annihilationsprozesse (184), (185) und (198) bzw. (199) entstehenden Emissionen an der Gesamtintensität I_0 . Unter der Annahme, daß die Geschwindigkeitskonstante k_{tt} und die Quantenausbeute ϕ_{tt} der Triplet-Triplett-annihilation sowie die Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f für M und P gleich groß sind, erhält man hierfür die Beziehungen (202) bis (204).

$$I_P/I_0 = X^2/(1+X)^2 \quad (202)$$

$$I_{P,M}/I_0 = 2X/(1+X)^2 \quad (203)$$

$$I_M/I_0 = 1/(1+X)^2 \quad (204)$$

Da sowohl in (202) bis (204) als auch in (196) die Konzentration C_0 nicht vorkommt, ist das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Komponenten von der absoluten Höhe der gleich großen Konzentrationen C_0 an M und P unabhängig. In Abb. 70 sind die relativen Intensitäten I_P/I_0 , I_M/I_0 und $I_{P,M}/I_0$, die aus (202) bis (204) unter Annahme von $\phi_t = 1$ mit (193) und (197) berechnet wurden, gegen die Differenz der Triplettenergien ΔE_T aufgetragen.

In Übereinstimmung mit dem qualitativen Kriterium (Gl. 182 und 183) ist danach für $E_T(P) - E_T(M) < -0,2$ eV fast ausschließlich die Emission von P und für $E_T(P) - E_T(M) > +0,2$ eV fast ausschließlich die Emission von M zu erwarten (Abb. 70, Kurven 1 und 2). In dem dazwischenliegenden Bereich emittieren beide Partner, wobei ein beträchtlicher Anteil über die gemischte Triplet-Triplett-Annihilation entsteht (Abb. 70, Kurve 3). Das Intensitätsverhältnis von M und P wird in diesem Bereich neben ΔE_T auch durch die relative Lage der Singulettenergien beider Komponenten bestimmt, da bei der gemischten Triplet-Triplett-Annihilation bevorzugt der Partner mit der geringeren Singulettenergie angeregt wird (vgl. Gl. 198 und 199). Entsprechend wird die relative Intensität von P und M für $E_S(P) < E_S(M)$ durch die Kurven 4 und 2 und für $E_S(P) > E_S(M)$ durch die Kurven 1 und 5 der Abb. 70 beschrieben.

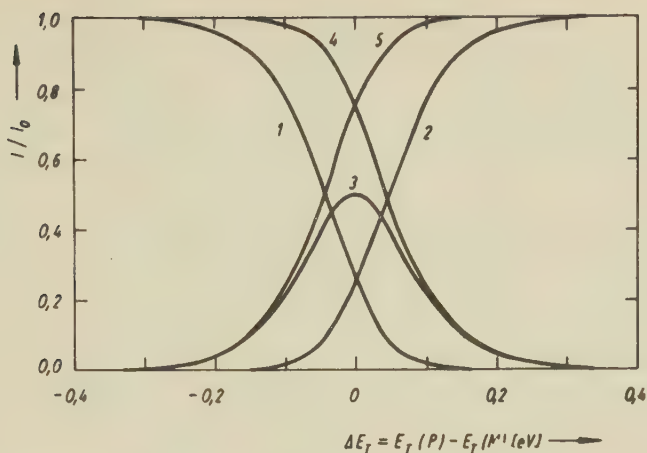


Abb. 70 Berechnete Zusammensetzung der nach einem Triplett-Mechanismus entstehenden ECL gemischter Systeme von zwei lumineszenzfähigen Komponenten M und P in Abhängigkeit von der Differenz ihrer Triplettenergien ΔE_T bei $\phi_t = 1$ und $k_{tt}^P \cdot \phi_P \cdot \phi_P = k_{tt}^M \cdot \phi_M \cdot \phi_M$.
 Kurve 1: $3P^* + 3P^*$; Kurve 2: $3M^* + 3M^*$; Kurve 3: $3P^* + 3M^*$; Kurve 4: Emission von P bei $E_S(P) < E_S(M)$;
 Kurve 5: Emission von M bei $E_S(P) > E_S(M)$.

Die experimentell bestimmten Werte für die Triplettausbeuten des Elektronentransfers liegen zwischen 0,07 und 0,80 [78,80,84]. Der aus Gl. (196) mit (202) bis (204) hervorgehende Einfluß dieser Größe auf den Verlauf der Intensitäts- ΔE_T -Kurven ist in Abb. 71 für $E_S(P) < E_S(M)$ wiedergegeben. Mit fallendem ϕ_t werden diese Kurven steiler und erreichen mit $\phi_t = 0,1$ schon annähernd die durch (197a) bestimmte Grenzfunktion. Das Intensitätsverhältnis für $\Delta E_T = 0$ bleibt hierbei unverändert $I_P/I_M = 0,75 : 0,25$. In gleicher Weise sollte auch die Triplettlöschung durch Radikationen oder durch andere Bestandteile der Lösung lediglich den Bereich der gemischten Emission verkleinern und damit die Genauigkeit der Triplettenergiebestimmung mittels der Spektren gemischter ECL-Systeme sogar verbessern. Da die Geschwindigkeit der Triplett-Triplett-Annihilation bei Normaltemperatur als diffusionskontrolliert angenommen werden

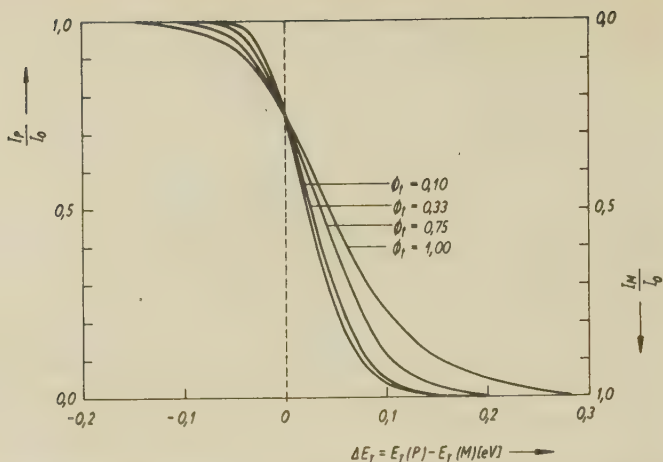


Abb. 71 Berechnete Zusammensetzung der ECL gemischter Systeme von M und P in Abhängigkeit von der Differenz ihrer Triplettenergien ΔE_T und der Triplettausbeute ϕ_t bei $E_S(P) < E_S(M)$ und $k_{tt}^P \cdot \phi_t^P \cdot \phi_f^P = k_{tt}^M \cdot \phi_t^M \cdot \phi_f^M$

kann [228], sollten sich k_{tt}^P , k_{tt}^M und $k_{tt}^{M,P}$ nur wenig unterscheiden. Die in der Praxis häufig recht unterschiedlichen Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f^M und ϕ_f^P beider Komponenten sowie mögliche Differenzen zwischen den Ausbeuten angeregter Singulett ϕ_{tt}^M , ϕ_{tt}^P und $\phi_{tt}^{M,P}$ bei der Triplett-Triplett-Annihilation müssen hingegen in (151) und (200) berücksichtigt werden, wie die Berechnung der Abb. 70 entsprechenden Kurven bei Variation dieser Größen zwischen 1 und 0,1 ergab. Neben der hierdurch bedingten Abhängigkeit der Gesamtintensität I_0 von ΔE_T können auch die Kurven 1 bis 5 erheblich verschoben werden, wobei jedoch ihr prinzipieller Verlauf erhalten bleibt. Der für die Auswertung experimenteller Ergebnisse geeignete ΔE_T -Wert, bei dem beide Komponenten zu gleichen Anteilen emittieren, kann in Abhängigkeit von diesen ϕ -Werten sowie von der relativen Größe der Singulettenergien zwischen -0,15 und +0,15 eV betragen. Der im Einzelfall mögliche ΔE_T -Bereich, in dem Intensitätsgleichheit auftritt, verkleinert sich jedoch erheblich. Da sich die relative Lage der Singulettenergien aus den Spektren ermitteln läßt, kann leicht entschieden werden, ob die gemischte Triplett-Triplett-Annihila-

tion zu $^1P^*$ oder zu $^1M^*$ führt und ob somit die Kurven 2 und 4 oder 1 und 5 der Abb. 70 zutreffen. Eine weitere Einschränkung ergibt sich bei Kenntnis der Fluoreszenzquantenausbeuten. Die mit Hilfe der ECL-Spektren gemischter Systeme abgeschätzten Triplettenenergien sollten daher einen Fehler von $\pm 0,05$ eV kaum überschreiten.

Für die in Abb. 69 dargestellten ECL-Systeme des 1-p-Anisyl-3-p-biphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolins I-25 ist generell $E_S(P) < E_S(M)$, so daß hier wie für den überwiegenden Teil der übrigen Systeme der Tabelle 50 die Kurven 2 und 4 (Abb. 70) die relativen Intensitäten von M und P beschreiben. Eine annähernd gleich intensive Emission von M und P ist hier im Bereich zwischen 9,10-DPA und 9,10-DMA bei einem $E_T(M)$ -Wert von 1,78 eV zu erwarten. Unter idealen Bedingungen (Abb. 70) entspricht dem ein ΔE_T -Wert von +0,045 eV, so daß sich mit Hilfe der Gl. (191) für die Triplettenenergie von I-25 ergibt:

$$E_T(P) = E_T(M) + \Delta E_T = 1,78 + 0,045 \approx 1,83 \text{ eV} \quad (205)$$

Die Fluoreszenzausbeuten sind für die meisten der untersuchten Kohlenwasserstoffe und Pyrazoline in DMF nicht bekannt. In anderen Lösungsmitteln wurden für die aromatischen Kohlenwasserstoffe ϕ_f -Werte zwischen 0,17 (Chrysen) und 1,0 (Rubren) bestimmt [118]. Für die intensiv fluoreszierenden Pyrazolinderivate liegt ϕ_f in der gleichen Größenordnung (vgl. Tab. 36, Abschnitt III/9). Eine Berücksichtigung dieser Quantenausbeuten verändert das Ergebnis (205) nur unwesentlich.

Die in analoger Weise aus den ECL-Spektren abgeschätzten Triplettenenergien der übrigen untersuchten Δ^2 -Pyrazoline sind in Tabelle 52 wiedergegeben.

Der Wert für das 1-p-Tolyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-29 ($E_T = 2,07$ eV) stimmt sehr gut mit der für das 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin von LEAVER [407] ermittelten Triplettenenergie ($2,04 < E_T < 2,12$ eV) überein. Eine Untersuchung der letzteren Verbindung mittels der hier verwendeten Methode war infolge der die ECL komplizierenden Dimerisierung nicht möglich, jedoch kann auch die Übereinstimmung mit I-29, das sich im wesentlichen nur durch die Methylgruppe vom 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin unterscheidet, als Beweis für die Anwendbarkeit der Methode angesehen werden. Die vom π -Elektronensystem isolierte 5-Phenylgruppe in I-29

Tabelle 52 Aus den ECL-Spektren ermittelte Triplettenergien von Δ^2 -Pyrazolinen

Nr.	Δ^2 -Pyrazolin R ¹	R ²	E _T [eV] $\pm$ 0,05
I-23	OCH ₃	C ₆ H ₅	1,88
I-25	OCH ₃	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	1,83
I-26	OCH ₃	CH=CH-C ₆ H ₅	1,75
I-29	CH ₃	C ₆ H ₅	2,07
I-33	CH ₃	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	2,07
I-36	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2,05
I-37	C ₆ H ₅	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	1,75
I-2	H	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	2,07
II-1	H	-	1,88
II-3	CH ₃ O	-	2,0
II-10	Br	-	1,9
III-1	-	-	1,75
IV-1	-	-	1,85
1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin ^{a)}			2,04-2,12

^{a)} E_T-Wert entnommen aus [407].

sollte die Triplettenergie nicht beeinflussen.

Substituenten oder Veränderung der Struktur durch Dimerisierung verschieben die E_T-Werte in charakteristischer Weise, wobei eine gewisse Analogie zu den Singulettenergien besteht (vgl. Abschnitt III/9). So bewirkt eine Vergrößerung des π -Elektronensystems am C-Atom 3 durch die Biphenyl- oder die Styrylgruppe (Verb. I-25 und I-26) bzw. durch Dimerisierung (Verb. III-1 und IV-1) eine Erniedrigung von E_T im Vergleich zu I-23. Donor-Substituenten bleiben hingegen in dieser Position ohne Effekt (vgl. Verb. I-29, I-33 und I-2) und wirken sich an der 1-Arylgruppe besonders stark aus (vgl. Verb. I-23 und I-29). Dimerisierung oder Phenylsubstitution an der 1-Phenylgruppe (Verb. II-1, II-3, II-10 und I-36)

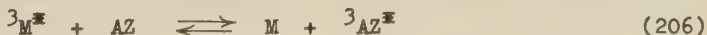
senken dagegen den E_T -Wert nur geringfügig.

Die hier am Beispiel der Pyrazoline zur Triplettenergiebestimmung verwendete Methode zeigt, daß die elektrochemische Erzeugung dieser angeregten Molekülzustände gegenüber der Bildung durch Lichtabsorption für das Studium der Tripletteigenschaften von Vorteil sein kann.

4. Über die Chemilumineszenz beim Elektronentransfer zwischen den Radikationen aromatischer Azoverbindungen und polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe [148]

Neben den thermodynamischen Kriterien sind Struktureinflüsse auf die Ausbeuten der einzelnen zur Emission führenden Teilschritte von entscheidender Bedeutung für die ECL-Intensität. Solche Einflüsse sind besonders dann zu erwarten, wenn eine der beiden Komponenten optische Anregungsenergie mit hoher Effektivität strahlungslos abzugeben vermag. Ein Beispiel hierfür sind die Azoverbindungen AZ, die infolge intramolekularer Löschvorgänge weder Fluoreszenz noch Phosphoreszenz aufweisen. Diese Lumineszenzunfähigkeit wird von RAU nach Auswertung der spektroskopischen Befunde und der quantenchemischen Berechnungen auf die enge Kopplung des $^1(n, \pi^*)$ -Zustandes mit einem etwas tiefer liegenden Molekülzustand, wahrscheinlich dem Triplettzustand, zurückgeführt [508]. Die Untersuchung der elektrochemischen Lumineszenz polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in gemischten Systemen mit Azobenzolderivaten sollte weitere Hinweise für den Löschmechanismus dieser Verbindungsklasse liefern.

Unter der Annahme, daß spezifische intermolekulare Löscheffekte, wie sie für ECL-Systeme mit Ferrocen gefunden wurden (vgl. Abschnitt V/2c) nicht vorliegen, sollte für Systeme mit einer fluoreszenzunfähigen Komponente ($\phi_f^{AZ} = 0$) die Lumineszenzintensität durch die Lage des Gleichgewichtes (206) bestimmt werden.



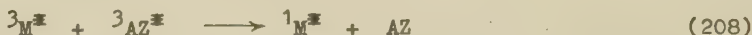
Eine in Analogie zu Abschnitt V/3c vorgenommene Ableitung führt zu folgenden Ausdrücken für die relative ECL-Intensität $I/I_{\max}$:

$$I/I_{\max} = \frac{1}{(1+X)^2} \quad \text{für} \quad E_S(AZ) < E_S(M) \quad (204a)$$

$$I/I_{\max} = \frac{1+2X}{(1+X)^2} \quad \text{für } E_S(AZ) > E_S(M) \quad (207)$$

$$X = \frac{[3_{AZ}^{\Sigma}]}{[3_M^{\Sigma}]} = \sqrt{\left[\frac{(1-\phi_t)(1-K)}{2} \right]^2 + K} - \frac{(1-\phi_t)(1-K)}{2} \quad (196a)$$

Die maximale Intensität $I_{\max}$ wird hierbei erreicht, wenn das Gleichgewicht (206) völlig auf der linken Seite liegt ($K \ll 1$). In (207) wurde vorausgesetzt, daß bei $E_S(AZ) > E_S(M)$ auch die gemischte Triplet-Triplett-Annihilation (208) zu 1_M^{Σ} führt.



Mit (209) und $\phi_t = 1$ wurde für (204a) und (207) die in Abb. 72 wiedergegebene Abhängigkeit der relativen ECL-Intensität von ΔE_T berechnet.

$$\Delta E_T = E_T(AZ) - E_T(M) = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (209)$$

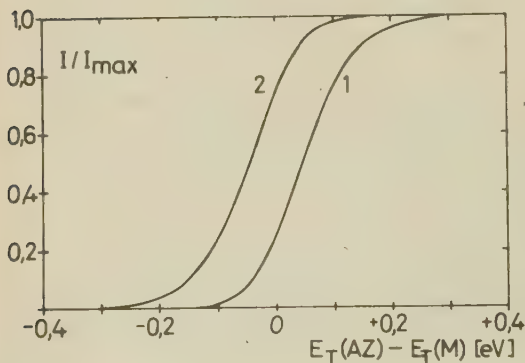


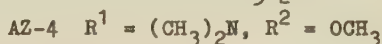
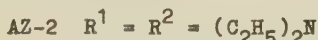
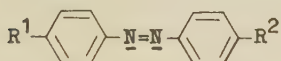
Abb. 72

Berechnete relative ECL-Intensität von gemischten Systemen mit einer nicht fluoreszierenden Komponente AZ in Abhängigkeit von ΔE_T . Kurve 1: $E_S(AZ) < E_S(M)$; Kurve 2: $E_S(AZ) > E_S(M)$, d.h., Einbeziehung der gemischten Triplet-Triplett-Annihilation. $\phi_t = 1$.

Der in Abb. 72 dargestellte Kurvenverlauf gilt nur für ideale Bedingungen ($\phi_t = 1$; $k_{tt}^M \cdot \phi_{tt}^M = k_{tt}^{M,AZ} \cdot \phi_{tt}^{M,AZ} = \text{konst.}$; $\phi_f^M = \text{konst.}$, vgl. Gl. 151 u. 200, Abschnitt V/3). Die für experimentelle Untersuchungen notwendige Variation einer der beiden Komponenten muß zwangsläufig zu Abweichungen von der idealen Kurve führen. Solche spezifischen Einflüsse wirken sich besonders bei Verände-

rung der lumineszenzfähigen Komponente M aus, da hier innerhalb einer Meßreihe neben ϕ_t , $k_{tt}^{M,AZ}$ und $\phi_{tt}^{M,AZ}$ auch ϕ_f^M , k_{tt}^M und ϕ_{tt}^M erheblich schwanken können. Eine quantitative Auswertung der Lumineszenzintensitäten ist daher schwer möglich. Die systematische Prüfung des Einflusses dieser Größen mit Hilfe der Gleichungen (151) und (200) ergab jedoch, daß die Grenze für die Lumineszenzfähigkeit von gemischten ECL-Systemen mit einer nicht fluoreszierenden Komponente innerhalb eines Bereiches von $\Delta E_T = \pm 0,15$ eV liegt, wobei für die Abschätzung von Triplettenenergien auch hier bei Kenntnis der E_S - und ϕ -Werte eine Einschränkung dieser Fehlergrenze möglich ist.

Anknüpfend an die Untersuchungen zur gemischten ECL aromatischer Kohlenwasserstoffe mit tertiären aromatischen Aminen wurden Dialkylamino-Derivate des Azobenzols als Radikalkationen bildende Komponenten verwendet.



Während das unsubstituierte Azobenzol AZ-1 erst bei $E_{1/2} = +1,75$ V (0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/AN$, GKE) oxydiert wird, liegen die Halbstufenpotentiale der Dialkylaminoderivate AZ-2 bis AZ-4 mit +0,60 bis +0,90 V (vgl. Tab. 53) etwa in dem gleichen Potentialbereich wie die anderer tertiärer aromatischer Amine. Die logarithmischen Analysen der an der rotierenden Scheibe erhaltenen voltammetrischen Stufen sowie die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie und der Oszilllopolarographie zeigen, daß die Oxydation dieser Verbindungen in AN und in DMF reversibel und einelektro-nisch erfolgt, wodurch die Existenz ihrer Radikalkationen als Vorbedingung für die ECL gesichert ist.

Als lumineszenzfähige Kohlenwasserstoffe wurden Rubren, Rubicen, Perylen, 9,10-Diphenylanthracen und 7,14-Diphenyl-acenaphtho-[1,2-k]fluoranthen eingesetzt, für die die Stabilität der Radikalanionen und die Eignung zur elektrochemischen Lumineszenz nach dem Triplet-Mechanismus bereits oben bewiesen wurde. Die elektrochemische Lumineszenz wurde in 0,2 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ -Grundlösung untersucht, die jeweils einen der genannten Kohlen-

wasserstoffe und eines der Azobenzolderivate in gleichen Konzentrationen ($1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) enthielt. Um die Reabsorption des emittierten Lichtes durch die langwellige n- π^* -Bande der Azoverbindungen einzuschränken, wurden die beiden gleich großen Platin-Elektroden möglichst nahe an der Gefäßwand angeordnet.

In Tabelle 53 ist die minimale zur Erzeugung der ECL in einer Zweielektrodenanordnung notwendige Rechteckspannung den Halbstufenpotentialen beider Komponenten und der Triplettenergie des Kohlenwasserstoffs gegenübergestellt.

Tabelle 53 Polarographische Halbstufenpotentiale und minimale Rechteckspannungen $[V]$ zur Erzeugung der elektrochemischen Lumineszenz von Gemischen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe M und Dialkylaminoazobenzolen AZ in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$

	AZ	AZ-2	AZ-3	AZ-4
M	$E_{1/2}[V]$ (GKE)	+0,62/-1,75	+0,61/-1,74	+0,90/-1,65
Rubren $E_T = 1,2$ eV	-1,41	2,0	2,0	2,2
Rubicen $E_T = 1,53$ eV	-1,06	1,6	1,5	1,9
Perylen $E_T = 1,6$ eV	-1,67	2,3	2,2	-
7,14-Diphenyl-ace- naphtho[1,2-k]- fluoranthren $E_T = 2,05$ eV	-1,47	4,5	3,2	-
9,10-Diphenyl- anthracen $E_T = 1,8$ eV	-1,84	-	-	-

Die Spannungswerte stimmen für die Systeme von Rubren und Rubicen mit allen drei Azobenzolderivaten sowie für Perylen/AZ-2 und Perylen/AZ-3 gut mit der Differenz der Halbstufenpotentiale überein.

$$U_{\min.} \approx E_{1/2}^{ox}(AZ) - E_{1/2}^{red}(M) \quad (210)$$

AZ = Azobenzolderivat, M = aromatischer Kohlenwasserstoff

Dieses kann bei Verwendung von zwei gleich großen Elektroden als Kriterium dafür angesehen werden, daß die Emission durch Reaktion der Radikalanionen des Kohlenwasserstoffs mit den Radikalkationen der Dialkylamino-azoverbindung entsteht. Besser wird dieses jedoch durch Vergleich der voltammetrischen Kurve der Lösung mit der in der Dreielektrodenanordnung untersuchten Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Potential bewiesen. Abb. 73 zeigt das für das System Rubicen/AZ-2.

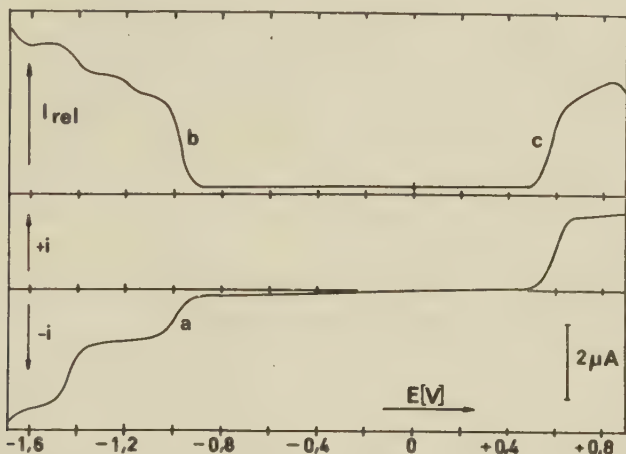


Abb. 73 Voltammogramme an der rotierenden Scheibenelektrode (Kurve a) und Potentialabhängigkeit der ECL-Intensität (Kurven b und c) in 0,2 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ für das System Rubicen/4,4'-Bis-diäthylamino-azobenzol ($C_M = C_A = 4,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Rechteckimpulsfrequenz: 50 Hz, konstantes Potential der einen Rechteckimpulsphase: +0,60 V (Kurve b) bzw. -1,10 V (Kurve c).

Sowohl im anodischen als auch im kathodischen Bereich beginnt die Lumineszenz beim gleichen Potential wie die Oxydation der Azoverbindung bzw. die Reduktion des Kohlenwasserstoffs. 9,10-Diphenylanthracen luminesziert hingegen in Anwesenheit einer der drei Azoverbindungen AZ-2 bis AZ-4 auch bei höheren Rechteckspannungen nicht. Als Ursache hierfür muß das verhältnismäßig negative Reduktionshalbstufenpotential (-1,84 V, vgl. Tab. 53) der stark fluoreszierenden Verbindung betrachtet werden. Anstelle

der für die Lumineszenz erforderlichen Radikalanionen des Kohlenwasserstoffs werden hier die der nicht emittierenden Azoverbindungen ($E_{1/2}^{\text{red}} = -1,65$ bis $-1,75$ V) gebildet. In gleicher Weise kann auch das Fehlen der ECL für das System Perylen/AZ-4 erklärt werden. Das Reduktionshalbstufenpotential von 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen liegt jedoch eindeutig unterhalb der $E_{1/2}$ -Werte der Azobenzolderivate. Der relativ hohe Lumineszenzbeginn von 4,5 bzw. 3,2 V kann daher nur so erklärt werden, daß hier nicht die Radikalkationen der Azoverbindungen, sondern andere Elektrolyseprodukte die Emission verursachen. Offenbar ist die Triplettenergie der Dialkylamino-azobenzole kleiner als die des Kohlenwasserstoffs (2,05 eV), so daß das Abb. 72 zugrunde liegende Energiekriterium nicht erfüllt ist.

Die ECL-Intensität des Rubrens und des Rubicens ist bei Verwendung der Azoverbindungen AZ-2 und AZ-3 als Radikalkationen bildende Komponente vergleichbar mit den Werten, die mit anderen Dialkylamino-benzolen gemessen wurden. Hieraus geht hervor, daß die intramolekularen Löschvorgänge der Azoverbindungen sich nur dann auf die Emissionsintensität auswirken, wenn der Lumineszenzfähige Partner die höhere Triplettenergie besitzt. Bei den Systemen mit Rubren oder Rubicen kann die Reabsorption der orangenen Lumineszenz durch die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande der Azobenzolderivate vernachlässigt werden. Die meßbare Emission des Perylens wird hingegen trotz Anordnung der Elektroden an der Gefäßwandung infolge Übereinstimmung des Emissionsmaximums mit dem Absorptionsmaximum von AZ-2 bzw. AZ-3 erheblich vermindert.

Das unsubstituierte Azobenzol läßt sich im Gegensatz zu seinen Dialkylaminoderivaten in Dimethylformamid nicht in Radikalkationen überführen. Hingegen ist aus mehreren Arbeitskreisen bekannt, daß die kathodische Reduktion sowohl in DMF als auch in AN zu stabilen Radikalanionen führt [509-513]. Zur Untersuchung des Verhaltens von Azobenzol bei der Ladungsübertragungsreaktion (211) wurden daher Messungen mit einer Reihe von Kohlenwasserstoffen in 0,2 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{AN}$ vorgenommen. In diesem Lösungsmittel besitzen die Radikalkationen der Kohlenwasserstoffe eine wesentlich höhere Stabilität als in DMF. Für diese Verbindungen sind sowohl die Reduktions- als auch die Oxydationshalbstufenpotentiale negativer als die entsprechenden Werte des Azobenzols (vgl. Tab. 53 und 54), so daß die gefundene Lumineszenz eine Fol-

ge der Reaktion zwischen den Azobenzol-Radikalanionen und den Kohlenwasserstoff-Radikalkationen ist.



Die für diese gemischten Systeme zur Anregung der ECL erforderliche minimale Rechteckspannung sowie die anodischen Halbstufenpotentiale und die Triplettenergien der Kohlenwasserstoffe sind in Tab. 54 wiedergegeben.

Tabelle 54 Anodische Halbstufenpotentiale und Triplettenergien einiger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie minimale Rechteckspannungen zur Erzeugung der elektrochemischen Lumineszenz in gemischten Systemen mit Azobenzol
($E_{1/2}^{\text{red}} = -1,41 \text{ V}$ [512], $E_{1/2}^{\text{ox}} = +1,75 \text{ V}$) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/AN$

M	$E_{1/2} \text{ [V]}$ (GKE)	$E_T \text{ [eV]}$	Lumineszenzbeginn [V]
Perylen	+0,85	1,6	2,5
9,10-Diphenyl-anthracen	+1,19	1,8	2,7
7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]-fluoranthen	+1,44	2,05	2,8
7,8,10-Triphenylfluoranthen	+1,56	2,28	2,9
Chrysen	+1,35	2,5	3,8

Die Werte für Perylen, 9,10-Diphenylanthracen, 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthen und 7,8,10-Triphenylfluoranthen stimmen annähernd mit der Differenz zwischen dem Oxydationshalbstufenpotential des jeweiligen Kohlenwasserstoffs und dem Reduktionshalbstufenpotential des Azobenzols überein, wodurch bewiesen wird, daß die Radikalanionen des Azobenzols entsprechend Gleichung (211) wie die Anionen anderer Verbindungsklassen (z.B. der Chinone [109]) als Reaktionspartner zur Erzeugung von Triplettzuständen wirken. Bei den Versuchen mit Chrysen wurde hingegen erst bei wesentlich höherer Spannung eine Lumineszenz beobachtet. Offenbar ist die Triplettenergie des Chrysens höher

als die des Azobenzols, so daß die oberhalb 3,8 V beobachtete Lumineszenz ohne Beteiligung der Azoverbindung entsteht. Unter Anwendung des Energiekriteriums (Abb. 72), nach dem der Kohlenwasserstoff M nur dann zur Lumineszenz angeregt wird, wenn seine Triplettenergie unterhalb der des bei der Ladungsübertragung (211) gleichzeitig entstehenden Partners AZ liegt, ergibt sich für Azobenzol:

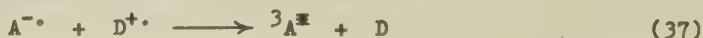
$$2,28 \text{ eV} < E_T(\text{Azobenzol}) < 2,5 \text{ eV}$$

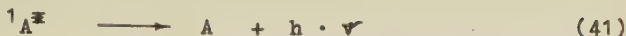
Eine Bestätigung dieses Ergebnisses durch Phosphoreszenzdaten ist infolge der Lumineszenzunfähigkeit der Azoverbindungen nicht möglich. Übereinstimmung besteht jedoch mit den Ergebnissen der Untersuchungen zur photosensibilisierten Isomerisierung [508,514-516], nach denen der Triplettzustand unterhalb 2,6 eV festgelegt ist [508,514]. Die durch quantenchemische Rechnungen erhaltenen Werte von 2,01 eV [517] bzw. 1,65 eV [518] erscheinen hingegen zu niedrig.

Das Verhalten der Azobenzolderivate bei der gemischten EGL mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kann als weiterer Hinweis für die Richtigkeit des von RAU angegebenen Mechanismus der intramolekularen Lumineszenzlöschung [508] aufgefaßt werden. Die in der Elektronenübertragungsreaktion zwischen den Radikationen auftretende Freie Reaktionsenthalpie kann durch die Azoverbindung nur dann quantitativ strahlungslos deaktiviert werden, wenn sie die Energie des niedrigsten diskreten angeregten Zustandes von AZ, des Triplettzustandes, übersteigt. Dieser Zustand liegt entsprechend der Forderung für eine enge Kopplung nur wenig unterhalb des $^1(n, \pi^*)$ -Niveaus, dessen Energie 2,77 eV beträgt.

5. Elektrochemische Lumineszenz des Systems 2,4,6-Triphenylpyryliumperchlorat-Rubren [150]

In den vorigen Abschnitten wurde gezeigt, daß die Ladungsübertragung zwischen den elektrochemisch erzeugten entgegengesetzt geladenen Radikationen geeigneter Verbindungen A und D in polaren aprotischen Lösungsmitteln über den Triplettzustand einer der beiden Komponenten zur Emission führt, wenn die energetischen Voraussetzungen hierfür erfüllt sind.

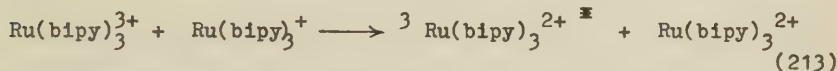




Lumineszenz wurde jedoch auch bei der Reaktion von Kohlenwasserstoff-Radikalanionen mit radikalischen Oxydationsmitteln wie Halogenatomen [108], Benzoylperoxid [7,176] oder Halogenkohlenwasserstoffradikalen [129] beobachtet, wobei nicht in allen Fällen geklärt ist, ob der emittierende Singulettzustand direkt oder über einen Triplettzustand entsteht.



Daß die entgegengesetzte Ladung der Reaktanden keine Voraussetzung für die Bildung angeregter Zustände ist, geht auch aus den Versuchen an Rutheniumkomplexen hervor [68], bei denen ein Triplettzustand durch Reaktion zweier kationischer Partner gebildet wird.



Der Elektronentransfer zwischen Dianionen und Radikalkationen bzw. Dikationen und Radikalanionen führt hingegen ausschließlich in den Grundzustand (vgl. Abschnitt V/2 und [43]).



Die Bildung angeregter Zustände durch Elektronenübertragung von einem Radikal auf ein Radikalkation wurde bisher nicht beschrieben. Daher wird dieser Reaktionstyp hier am Beispiel des ECL-Systems 2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorat-Rubren untersucht.

a) Elektrochemisches Verhalten von 2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorat

Bisherige polarographische Messungen am 2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorat ($\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$) wurden in wäßrigen Lösungen vorgenommen [519,520]. Da die Diskussion des ECL-Mechanismus die Kenntnis des elektrochemischen Verhaltens unter den Lumineszenzbedingungen voraussetzt, wurde $\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$ in Acetonitril (AN) und Dimethylformamid (DMF) mit Hilfe der Polarographie, der Voltammetrie an der rotierenden Scheibenelektrode, der zyklischen Voltammetrie

sowie der potentiostatischen Coulometrie untersucht.

Während in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/AN$ an der rotierenden Platin-Scheibenelektrode bis +2,2 V keine anodische Stufe beobachtet werden konnte, weist das in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ an der Quecksilbertropfelektrode aufgenommene Polarogramm zwei gleich hohe kathodische Stufen bei -0,32 V und -1,22 V auf. Der Grenzstrom der im Zusammenhang mit der EGL interessierenden ersten Stufe ist entsprechend den Kriterien für einen diffusionsbegrenzten Prozeß der Konzentration an $TPP^+ClO_4^-$ und der Quadratwurzel aus der Höhe des Quecksilberreservoirs proportional. In analoger Weise ist an der rotierenden Scheibenelektrode die LEVIČ-Beziehung erfüllt. Das gleiche gilt auch in AN.

Die logarithmische Analyse der Stufe ergibt für den Zusammenhang zwischen E und $\lg(i_g - i/i_g)$ eine Abweichung von der Linearität.

Bei Auftragung von E gegen $\lg \frac{1 - i/i_g}{(i/i_g)^{2/3}}$

wird hingegen eine Gerade mit einer Neigung von 62 mV erhalten. Dieses weist darauf hin, daß es sich um einen einelektronischen Reduktionsprozeß handelt, an den sich eine schnelle Dimerisierung anschließt. Hierfür spricht auch die geringe Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Konzentration. So wird $E_{1/2}$ in Acetonitril an der rotierenden Scheibenelektrode ($\omega = 78 \text{ s}^{-1}$) mit Zunahme der Konzentration von $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ auf $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ von -0,410 nach -0,392 V verschoben. Bei Erhöhung der Kreisfrequenz auf 330 s^{-1} wurde andererseits eine Negativierung von $E_{1/2}$ um 12 mV gefunden. Der insgesamt in AN gegenüber DMF beobachtete Lösungsmiteleinfluß auf $E_{1/2}$ wurde auch von HÜNIG u. Mitarb. an Bipyryliumsalzen nachgewiesen [371].

Die Reversibilität des Reduktionsvorganges wird dagegen durch zyklische Voltammetrie an der ruhenden Platin-Scheibenelektrode bestätigt ($i_p^{\text{kat.}} \approx i_p^{\text{an.}}$). Die potentiostatische Reduktion an einer großflächigen Quecksilberelektrode in Acetonitril bei -0,50 V führt in Abwesenheit von Sauerstoff unter Verbrauch einer Elektrizitätsmenge von 0,98 Faraday/mol zu einer roten Lösung, deren Absorptionsspektrum durch eine intensive Bande im sichtbaren Spektralbereich ($\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ und 547 nm) und eine schwächere Bande, die bereits im nahen IR liegt ($\lambda_{\text{max}} = 780 \text{ nm}$, 870 nm und 990 nm), gekennzeichnet ist (vgl. Abb. 74). Die Absorptionsintensität beider Banden ist stark temperaturabhängig.

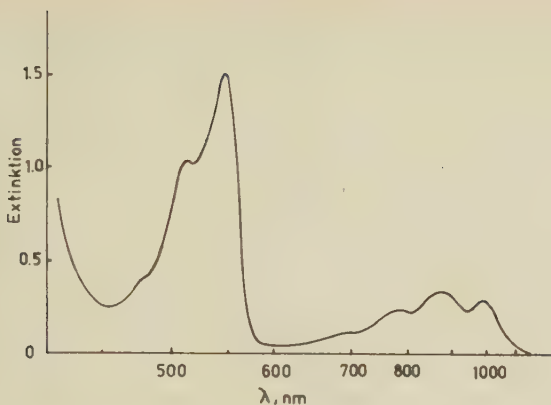


Abb. 74

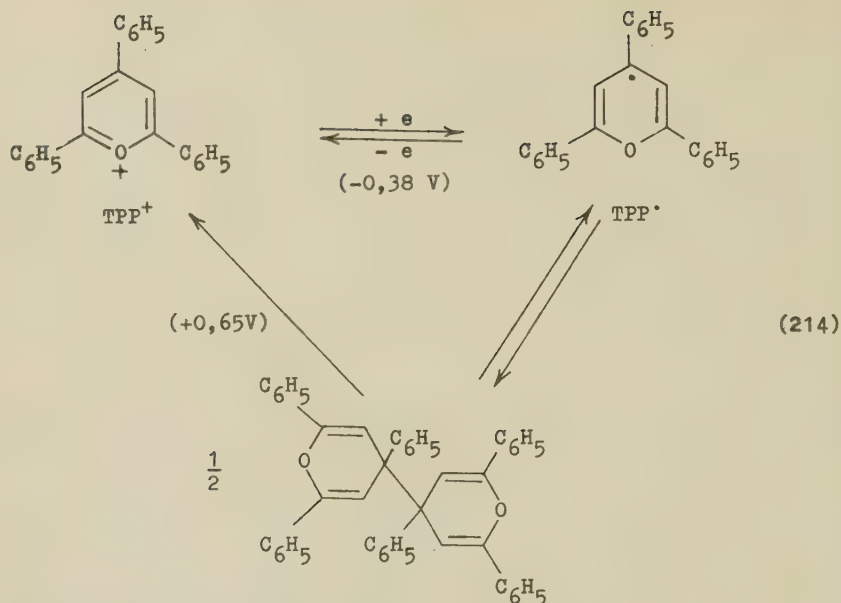
Absorptionsspektrum
des Reduktionspro-
duktes von TPP⁺ClO₄⁻
(Ausgangskonzentra-
tion $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l
in 0,1 M N(C₂H₅)₄ClO₄
/AN bei 10 °C.

Bei Erhöhung der Temperatur von 10 °C auf 40 °C steigen die Ex-
tinktionswerte (Abb. 74) um den Faktor 2,45.

Das Voltammogramm der Produktlösung an der rotierenden Scheiben-
elektrode enthält neben der anodischen Stufe bei -0,40 V, die der
Rückbildung des Pyryliumsalzes zuzuordnen ist, eine langgestreck-
te irreversible Stufe bei $E_{1/2} = +0,65$ V, deren Höhe im Vergleich
zur ersten Stufe mit steigender Konzentration des roten Produktes
und steigender Kreisfrequenz der Elektrode anwächst. Elektroche-
mische Reoxydation des roten Produktes bei -0,20 V ergibt unter
Verbrauch von 0,90 Faraday/mol die blau fluoreszierende Ausgangs-
verbindung. Auch in Anwesenheit von Sauerstoff entfärbt sich die
Lösung sehr schnell. Diese Reaktion verläuft jedoch irreversibel
unter Bildung anderer sehr wahrscheinlich peroxidischer Produkte,
da die Lösung nach Reaktion mit Luftsauerstoff weder fluores-
ziert noch die voltammetrische Stufe bei -0,40 V aufweist. Die
Stufe bei +0,65 V ist weder nach elektrochemischer Reoxydation
noch nach Reaktion mit Sauerstoff nachweisbar.

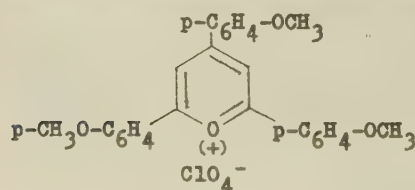
Die elektrochemischen Ergebnisse beweisen, daß es sich bei dem
roten Reduktionsprodukt von TPP⁺ClO₄⁻ um die 2,4,6-Triphenyl-
pyran-yl-Radikale (TPP[•]) handelt, deren Bildung bei der Reduktion
mit Zink [521,522] oder Tetramethyl-p-phenylendiamin [523] be-
reits durch ESR-Spektrometrie nachgewiesen wurde.

Sowohl die starke Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums
(Abb. 74) als auch die irreversible voltammetrische Stufe bei
+0,65 V des Reduktionsprodukten zeigen, daß diese Radikale mit



dem 2,2',4,4',6,6'-Hexaphenyl-4,4'-bi-4H-pyran (TPP_2) in einem reversiblen Gleichgewicht stehen. Während das analoge Hexamethylbipyran als chemisches bzw. elektrochemisches Reduktionsprodukt von 2,4,6-Trimethyl-pyryliumperchlorat in Substanz isoliert wurde [520,524], konnte die Bildung der durch sterischen Einfluß in Radikale dissozzierenden Hexaphenylverbindung (TPP_2) bisher nicht nachgewiesen werden.

Ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie $\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$ besitzt 2,4,6-Tri-p-anisyl-pyryliumperchlorat ($\text{TAP}^+\text{ClO}_4^-$). Neben der negativen Verschiebung des Halbstufenpotentials um 200 mV bewirken die Methoxygruppen jedoch eine geringere Dissoziation des Bipyrans, wie aus den niedrigeren Extinktionswerten der Elektrolyse-lösungen und der schwächeren Temperaturabhängigkeit der Absorp-tionsintensitäten bei gleicher Konzentration hervorgeht.



$\text{TAP}^+\text{ClO}_4^-$

$E_{1/2} = -0,58 \text{ V}$

Spektrum von $\text{TAP}^\bullet$:

$\lambda_{\text{max}} = 510, 550, 780, 885,$
1010 nm

Die Untersuchungen zum Substituenteneinfluß auf das elektrochemische Verhalten von Pyryliumsalzen werden fortgesetzt.

b) Elektrochemische Lumineszenz

Die Versuche zur elektrochemischen Lumineszenz wurden in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ mit Hilfe von Rechteckimpulsmethoden durchgeführt. Beim Anlegen einer 50 Hz-Rechteckspannung an zwei gleich große parallele Platinelektroden, die in eine vom Sauerstoff befreite Lösung von Rubren und $TPP^+ClO_4^-$ eintauchten, wurde oberhalb 1,2 V eine orange Lumineszenz beobachtet.

Die Aufnahme des Emissionsspektrums (Abb. 75, Kurve a) zeigte Übereinstimmung mit dem Fluoreszenzspektrum des Rubrens (Kurve b), während die kürzerwellige Emission von $TPP^+ClO_4^-$ (Kurve c) im ECL-Spektrum nicht nachweisbar war.

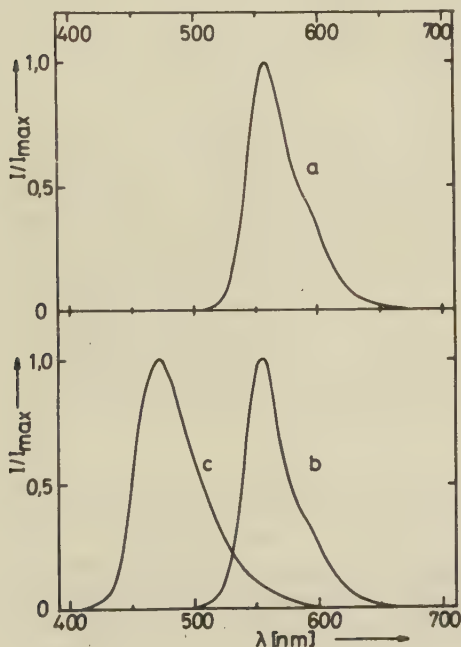


Abb. 75

ECL-Spektrum des Systems $R/TPP^+ClO_4^-$ (Kurve a, $c = 2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, Rechteckspannung 1,5 V) und Fluoreszenzspektren von Rubren (Kurve b, $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und $TPP^+ClO_4^-$ (Kurve c, $c = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$.

Der Vergleich der in Abhängigkeit von der Rechteckspannung aufgenommenen Intensitäts-Zeit-Kurven für die gemischten ECL-Systeme des Rubrens mit $\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$ und Tetramethyl-p-phenyldiamin (TMPD) ergab Emissionsintensitäten von gleicher Größenordnung (Abb. 76). Die etwas geringere Intensität des Systems R/TPP^+ im Vergleich zu R/TMPD ist vor allem darauf zurückzuführen, daß die in dem ersteren System wirkenden Rubren-Radikalkationen in DMF eine wesentlich geringere Lebensdauer besitzen als die im System R/TMPD reagierenden Rubren-Radikalanionen. Das geht auch aus dem Absinken der Intensitäts-Zeit-Kurven bei R/TPP^+ hervor.

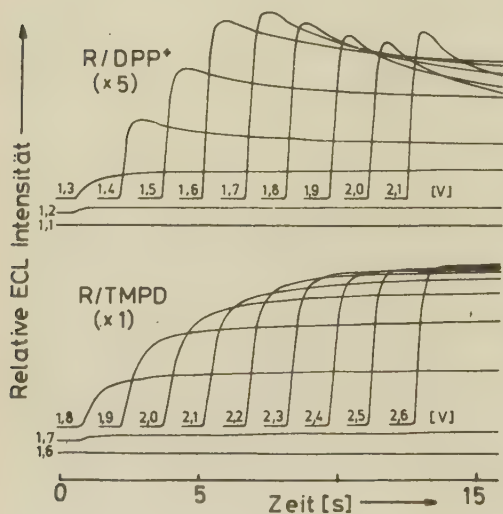


Abb. 76

Intensitäts-Zeit-Kurven der ECL für gemischte Systeme von Rubren (R , $c = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) mit $\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$ ($c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) und N,N,N',N' -Tetramethyl-p-phenyldiamin (TMPD, $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) in $0,1 \text{ M N(C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{DMF}$ in Abhängigkeit von der 50 Hz-Rechteckspannung U .

Zur Aufklärung der der Lumineszenz zugrunde liegenden elektrochemischen Prozesse wurde die Emissionsintensität mit Hilfe der potentiostatischen Dreielektrodenanordnung in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential verfolgt (Abb. 77). Sowohl im anodischen (Abb. 77, Kurve b) als auch im kathodischen Potentialbereich (Kurve c) stimmt der Lumineszenzbeginn mit dem Stromanstieg in der voltammetrischen Kurve der untersuchten Lösung überein.

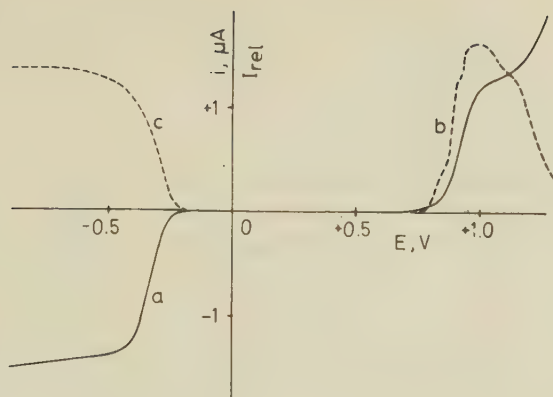
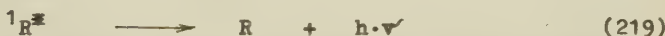
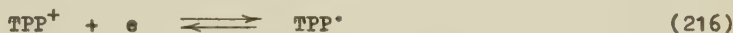
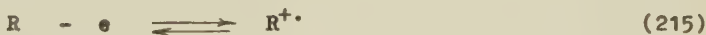


Abb. 77 Voltammogramm an der rot. Pt-Scheibenelektrode (Kurve a) und Potentialabhängigkeit der ECL-Intensität (Kurven b und c) einer Lösung von $\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$ ($c = 3,4 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und Rubren ($c = 1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{DMF}$. Konstantes Potential in der einen Rechteckimpulsphase: -0,40 V (b) bzw. +1,0 V (c).

Hieraus geht eindeutig hervor, daß die beobachtete Lumineszenz durch die Reaktion der in der anodischen Rechteckimpulsphase gebildeten Rubren-Radikalkationen mit den in der kathodischen Rechteckimpulsphase gebildeten Triphenylpyranyl-Radikalen entsteht.



Als zusätzlicher Beweis hierfür kann auch die Übereinstimmung der minimalen zur ECL-Anregung in der Zweielektrodenanordnung notwendigen Rechteckspannung von 1,2 V (vgl. Abb. 76) mit der Differenz zwischen $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{R})$ und $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{TPP}^+)$ (1,27 V, vgl. Tab. 55) gewertet werden. Die direkte Bildung des emittierenden Singulettzustandes ist wegen der zu geringen mit dem homogenen Elektronentransfer (217) verknüpften Freien Reaktionsenthalpie, die annä-

Tabelle 55 Elektrochemische und spektroskopische Daten von Rubren (R) und 2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorat ($\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$)

Verbindung	$E_{1/2}^{\text{ox}}$ [V] (GKE, DMF)	$E_{1/2}^{\text{red}}$ [V] (GKE, DMF)	E_T [eV]	E_S [eV]	Literatur
R	+0,95	-1,37	1,2	2,2	[63]
$\text{TPP}^+\text{ClO}_4^-$	-	-0,32	2,3	3,04	[525,526]

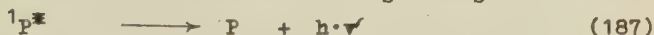
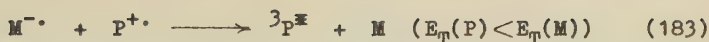
hernd mit $\Delta E_{1/2}$ (1,27 V) übereinstimmt und weit unter der Singulettenergie des Rubrens von 2,2 eV liegt, nicht möglich. Die Triplettenergie des Rubrens von 1,2 eV wird andererseits gerade erreicht.

Die Erzeugung des Triplettzustandes des Triphenyl-pyryliumkations ($E_T = 2,3$ eV, [525]) erfordert dagegen einen Reaktionspartner mit einem reversiblen Oxydationspotential von mindestens +2,0 V, so daß ${}^3\text{R}^{\bullet}$ als einziges elektronisch angeregtes Produkt der Reaktion (217) in Frage kommt. Das Dimerisierungsgleichgewicht (214) beeinflusst den ECL-Prozeß offensichtlich nur wenig, wie der Intensitätsvergleich mit anderen gemischten ECL-Systemen des Rubrens beweist. Da das Dimere ($\text{TPP})_2$ ($E_{1/2}^{\text{ox}} = +0,65$ V) als ECL-Partner nicht in Frage kommt, weist dieser Befund auf eine sehr schnelle Einstellung des Gleichgewichtes hin.

Die nach Gl. (215) bis (219) entstehende ECL zeigt, daß anstelle der Radikationen auch ungeladene Radikale als Reaktanden bei der Erzeugung von Triplettzuständen fungieren können, wenn die hierfür geltenden energetischen Kriterien erfüllt sind.

6. Direkte Erzeugung angeregter Singulettzustände bei der elektrochemischen Lumineszenz gemischter Systeme mit N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen [151]

Die elektrochemische Lumineszenz gemischter Systeme entsteht in den meisten Fällen nach einem Triplett-Mechanismus (Reaktionen 183, 185 und 187), jedoch sind auch gemischte ECL-Systeme bekannt, die nach dem Singulett-Mechanismus (Reaktionen 220 und 187) emittieren [21,39,64,119,121].



Beispiele für den letzteren Fall sind Thianthren/2,5-Diphenyl-oxadiazol [64] und Thianthren/9,10-Diphenylantracen [21,39], die von KESZTHELYI und BARD untersucht wurden, oder gemischte Systeme einiger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Tri-p-tolylamin [119,121], die von WELLER und ZACHARIASSE beschrieben wurden (siehe auch Abschnitt II/4). In Lösungsmitteln von geringerer Polarität kann als Zwischenstufe der Reaktion (220) ein Exciplex entstehen, dessen Dissoziation zum emittierenden Singulettzustand führt [119]. Die bevorzugte Bildung eines angeregten Singulettzustandes hängt vom energetischen Kriterium (221) ab [116,135].

$$-\Delta H = P \cdot [E_{1/2}^{ox}(P) - E_{1/2}^{red}(M)] - T \cdot \Delta S \geq E_S(P) \quad (221)$$

$$T \cdot \Delta S \approx 0,1 \text{ eV}$$

In Bezug auf Gl. (221) wurden Triplett- und Singulett-Systeme auch "energy deficient systems" bzw. "energy sufficient systems" genannt. Gleichung (221) zeigt, daß für ein gegebenes emittierendes Molekül P das kathodische Halbstufenpotential der zweiten Komponente M ausreichend negativ sein muß. Andererseits verlaufen bei der praktischen Erzeugung der ECL die gemischten Elektronentransfer-Reaktionen (183) und (220) nur dann, wenn sowohl das anodische als auch das kathodische Halbstufenpotential von M positiver als die entsprechenden Werte von P sind.

$$E_{1/2}^{ox}(M) > E_{1/2}^{ox}(P) \quad (222)$$

$$E_{1/2}^{red}(M) > E_{1/2}^{red}(P) \quad (223)$$

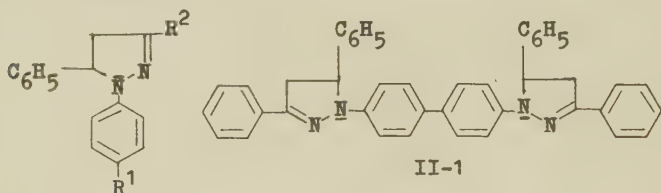
Infolge dieser Begrenzung durch (221) und (223) ist der mögliche Bereich für das kathodische Halbstufenpotential $E_{1/2}^{red}(M)$ bei gemischten Singulettssystemen im allgemeinen sehr schmal und hängt von den elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der emittierenden Spezies P ab. Für eine Reihe von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen (im folgenden als P bezeichnet) wurden die Beziehungen (135)

und (136) zwischen den Halbstufenpotentialen der ersten Oxydations- und Reduktionsstufen und den Absorptions- und Fluoreszenzmaxima in DMF gefunden (vgl. Abschnitt III/9).

$$h \cdot \nu_{\max}^a = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{P}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{P}) + 0,27 \pm 0,07 \text{ eV} \quad (135)$$

$$h \cdot \nu_{\max}^f = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{P}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{P}) - 0,45 \pm 0,04 \text{ eV} \quad (136)$$

Wegen der hohen Polarität des angeregten Zustandes besitzen diese stark fluoreszierenden Verbindungen eine sehr große STOKESSche Verschiebung. Infolge der fehlenden Strukturierung der Spektren können die genauen Energien der O-O-Übergänge nicht bestimmt werden. Der Vergleich von (221) und (136) weist jedoch darauf hin, daß ein Singulett-Mechanismus unter Beteiligung der Pyrazolin-Radikalkationen $\text{P}^{\cdot+}$ möglich sein sollte, wenn das kathodische Halbstufenpotential einer geeigneten Komponente M im Bereich zwischen $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{P})$ und $E_{1/2}^{\text{red}}(\text{P}) + 0,3 \text{ V}$ liegt. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde die ECL einiger Δ^2 -Pyrazoline I, II und III in gemischten Systemen mit einer Reihe polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie Aryl-substituierter Oxazole und Oxadiazole untersucht.

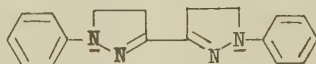


I-23: $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$

I-25: $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = p\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$

I-26: $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH}$

I-29: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$



III-1

Zwei Kriterien wurden zur Unterscheidung zwischen Singulett- und Triplett-Mechanismus benutzt: die relative ECL-Intensität, die für Singulett-Systeme beträchtlich höher ist als für Triplett-Systeme [21], und der Einfluß des Magnetfeldes auf die ECL-Intensität, der nur bei Triplett-Systemen auftritt (vgl. Abschnitt II/5).

Die elektrochemischen und spektroskopischen Daten der untersuchten Pyrazoline sind in Tabelle 56 wiedergegeben. In Übereinstimmung mit (183) und (220) sind die Energien der ersten angeregten Singulettzustände und der Triplettzustände für die gewählten Kohlenwasserstoffe, Oxazole und Oxadiazole M höher als die von P . Die $E_{1/2}^{red}(M)$ -Werte liegen zwischen $E_{1/2}^{red}(P)$ und ungefähr $E_{1/2}^{red}(M) + 1,0$ V (vgl. Tab. 56 und 57). Bei diesen Potentialen werden die Verbindungen M zu relativ stabilen Radikalanionen $M^{\cdot-}$ in DMF reduziert [527-529].

Tabelle 56 Elektrochemische und spektroskopische Daten der untersuchten Pyrazoline

Pyrazolin P Nr.	$E_{1/2}^{ox}$ in AN [V] (GKE)	$E_{1/2}^{red}$ in DMF [V] (GKE)	$E_{T+0,05}$ [eV]	$h \cdot \nu_{max}^a$ [eV]	$h \cdot \nu_{max}^f$ [eV]
I-23	+0,61	-2,38	1,88	3,36	2,46
I-25	+0,79	-2,17	1,83	3,20	2,35
I-26	+0,58	-2,16	1,75	3,12	2,29
I-29	+0,75	-2,37	2,07	3,40	2,63
II-1	+0,56	-2,36	1,88	3,14	2,47
III-1	+0,49	-2,26	1,75	3,13	2,71

Die ECL wurde wie in den vorigen Abschnitten mit Hilfe einer symmetrischen Rechteckspannung an zwei gleich großen Platindraht-Elektroden erzeugt, die in die vom Sauerstoff befreite Lösung von P und M ($c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in $0,1$ M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /DMF eintauchten. Bei kontinuierlicher Erhöhung der Spannung stimmte der Emissionsbeginn auch bei diesen Systemen gut mit der Differenz $\Delta E_{1/2}$ zwischen $E_{1/2}^{ox}(P)$ und $E_{1/2}^{red}(M)$ überein. Daraus geht hervor, daß die ECL auf der Reaktion von $M^{\cdot-}$ und P^+ beruht. Ein Vergleich der Voltammogramme und der Intensitäts-Potential-Kurven führte zu dem gleichen Ergebnis (vgl. Abschnitt V/3).

Die ECL-Spektren waren in allen Fällen identisch mit den Fluoreszenzspektren des jeweiligen Pyrazolins, wie in Abb. 78 für das System I-23/Chrysen gezeigt wird. Daraus geht hervor, daß die Emission bei allen untersuchten Systemen von $^1P^\ddagger$ ausgeht, das in der Reaktion (185) oder (220) gebildet wird.

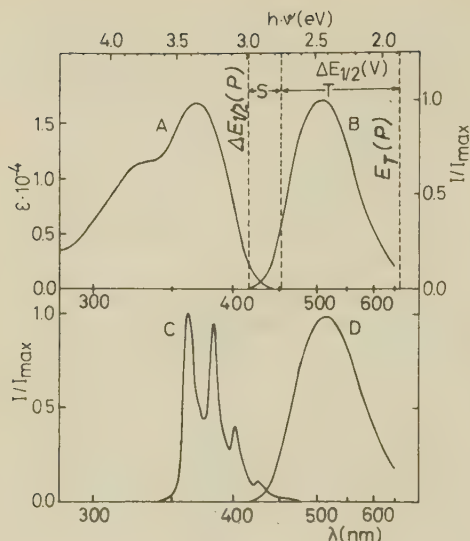


Abb. 78

Absorptionsspektrum (A) und Fluoreszenzspektrum (B) von 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 in DMF, Fluoreszenzspektrum von Chrysen CHR in DMF (C) und ECL-Spektrum des Systems I-23/CHR in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /DMF (D). S und T bezeichnet den $\Delta E_{1/2}$ -Bereich für den bevorzugten Singulett- bzw. Triplett-Mechanismus.

Für den Vergleich der Intensitäten wurden die Maxima der Intensitäts-Zeit-Kurven bei einer Rechteckspannung von $\Delta E_{1/2} + 0,4$ V benutzt. Die Werte sind für die Systeme mit 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 in Tabelle 57 zusammengestellt. Als Bezugsgröße diente das intensivste System dieser Reihe I-23/Chrysen.

Während im Bereich zwischen $\Delta E_{1/2} = 2,01$ V (TPI) und 2,68 V (PPD) mit Ausnahme von I-23/Fluoranthren nur Werte zwischen 0,02 und 0,06 gemessen wurden, wächst die Intensität oberhalb 2,70 V (Systeme mit PYR, PPO, CHR und PAO) auf Werte zwischen 0,26 und 1,00. Wegen der Instabilität der Radikalanionen $P^{\cdot-}$ ist die Intensität von I-23 ohne Zusatz von M nur sehr gering (0,06) und sinkt schneller als die der gemischten Systeme.

Im selben Bereich von $\Delta E_{1/2}$, indem die Zunahme der Intensität gefunden wurde, wurde auch eine Änderung des Magnetfeld-Effektes beobachtet (Tabelle 57).

Diese Messungen wurden mit einem Elektromagneten (VEB Polytechnik Karl-Marx-Stadt) vorgenommen, dessen Feldstärke mit Hilfe eines Stromversorgungsgerätes (SG 65/30 III, VEB Meßgerätewerk Zwönitz) zwischen 0 und 7,5 kG variiert werden konnte. Die Zweielektroden-ECL-Zelle wurde zwischen den Polschuhen des Magneten angeordnet.

Tabelle 57 Relative ECL-Intensitäten und Effekt des Magnetfeldes auf die ECL von 1-p-Anisyl-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23 in gemischten Systemen mit den Verbindungen M in $0,1 \text{ M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4/\text{DMF}$. Konzentrationen aller Komponenten $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

$M^a)$	$E_{1/2}^{\text{red}}(M)$ in DMF [V] (GKE)	$\Delta E_{1/2}^b)$ [V]	relative ECL- Intensität ^{c)}	normalisierte ECL- Intensität $\pm 0,01$ bei 7,0 kG d)
TPI	-1,40	2,01	0,03	1,15
DPAF	-1,47	2,08	0,04	1,25
F	-1,74	2,35	0,17	1,21
POPOP	-1,76	2,37	0,03	1,235
BPD	-1,93	2,54	0,06	1,19
BBO	-2,01	2,62	0,02	1,15
PPD	-2,07	2,68	0,06	1,17
PYR	-2,09	2,70	0,27	1,14
PPO	-2,21	2,82	0,26	1,025
CHR	-2,25	2,86	1,00	1,025
PAO	-2,33	2,94	0,35	1,01
I-23	-2,38	2,99	0,06	1,00

a) Abkürzungen: TPI = N-p-Tolylphthalimid; DPAF = 7,4-Diphenyl-acenaphtho [1,2-k]fluoranthren; F = Fluoranthren; POPOP = 1,4-Bis-[5-phenyl-oxazolyl-(2)]-benzol; BPD = 2-p-Biphenyl-5-phenyl-1,3,4-oxadiazol; BBO = 2,5-Di-p-biphenyl-oxazol; PYR = Pyren; PPD = 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol; PPO = 2,5-Diphenyl-oxazol; CHR = Chrysen; PAO = 2-p-Anisyl-5-phenyl-oxazol.

b) $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{ox}}(P) - E_{1/2}^{\text{red}}(M)$.

c) Intensität der ECL bei 50 Hz-Rechteckspannung ($\Delta E_{1/2} + 0,4 \text{ V}$) bezogen auf das intensivste ECL-System I-23/CHR.

d) Mittelwert von drei Messungen; Intensität ohne Magnetfeld = 1,00.

Die Intensität der durch eine geeignete Rechteckspannung (50 Hz) erzeugten Lumineszenz wurde mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers gemessen, der mit der Zelle durch ein 150 cm langes Lichtleitkabel (Durchmesser 0,5 cm) verbunden war. In dieser Anordnung war die Empfindlichkeit des Photomultipliers unabhängig vom Magnetfeld.

Für die weniger intensiven Systeme I-23/TPI bis I-23/PPD wurde eine Erhöhung der Emissionsintensität um 15 bis 25 % bei einer Magnetfeldstärke von 7,0 kG festgestellt. Die Abhängigkeit der

Intensität von der Feldstärke hat die gleiche Gestalt, wie sie von FAULKNER und BARD für Triplet-Systeme beschrieben wurde [60, 63]. Abb. 79 zeigt dieses für das Beispiel I-25/PBD.

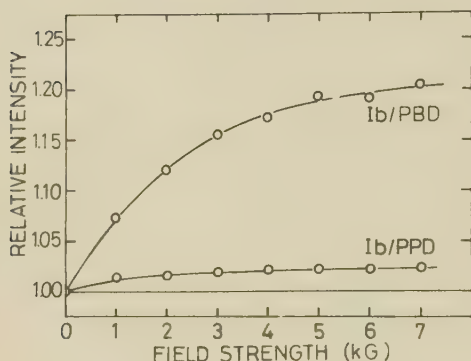


Abb. 79

Magnetfeldeffekt auf die ECL-Intensität von zwei Systemen mit 1-p-Anisyl-3-p-biphenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin I-25. Konzentrationen: 1,0 $\cdot 10^{-3}$ mol/l in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMP$.

Im Gegensatz dazu wird die Intensität der Systeme von I-23 mit PPO, CHR und PAO nur um 1 bis 2,5 % erhöht. Der geringe Magnetfeldeffekt zeigt, daß in diesen Systemen nur etwa 4 bis 10 % nach einem Triplet-Mechanismus emittieren. Die Kombination I-23/PYR ($\Delta E_{1/2} = 2,70$ V; $I_{rel.} = 0,27$; Magnetfeldeffekt 14 %) scheint ein Grenzfall zu sein. Trägt man den Magnetfeldeffekt gegen $\Delta E_{1/2}$ auf (Abb. 80), so wird deutlich, daß die Enthalpie des Elektronentransfers (220) bei einem $\Delta E_{1/2}$ -Wert von ungefähr 2,75 V eine für den Singulett-Mechanismus kritische Größe erreicht.

Beim Vergleich dieser kritischen Enthalpie von ungefähr 2,85 eV (berechnet nach (221) mit $T \cdot \Delta S = 0,1$ eV) mit den Energien der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von I-23 (3,36 bzw. 2,46 eV) wird sichtbar, daß der in der Reaktion (220) gebildete Zustand $^1P^\ddagger$ beträchtlich stabilisiert ist im Vergleich zu dem primär durch Absorption von Licht erreichten Zustand (vgl. auch Abb. 78). Diese Stabilisierung des angeregten Zustandes, die auch aus der großen STOKESschen Verschiebung der Δ^2 -Pyrazoline hervorgeht, ist als Ursache für den relativ großen $\Delta E_{1/2}$ -Bereich zwischen 2,75 und 2,99 V anzusehen, der für die direkte Erzeugung des ersten angeregten Singulettzustandes beim Elektronentransfer im

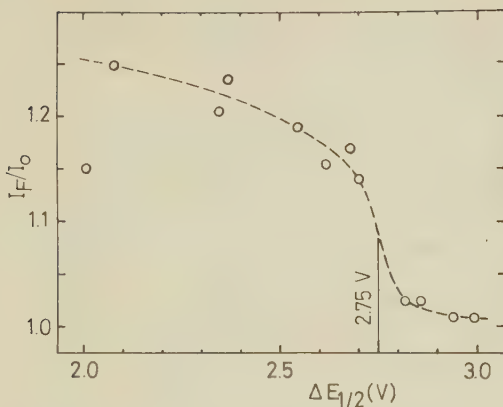


Abb. 80

Abhängigkeit des Magnetfeldeffektes auf die ECL-Intensität von der Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ für gemischte Systeme mit 1-p-Apisy-3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-23. I_F = Intensität bei 7,0 kG; I_0 = Intensität ohne Magnetfeld (vgl. Tab. 57).

Gegensatz zu anderen Verbindungsklassen zur Verfügung steht. Ähnliche Ergebnisse wurden daher auch für die Verbindungen I-25, I-26, I-29 und II-1 erhalten (Tab. 58).

Tabelle 58 Bevorzugter ECL-Mechanismus einiger gemischter Systeme in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$. T = Triplett-Mechanismus; S = Singulett-Mechanismus

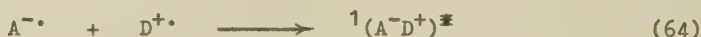
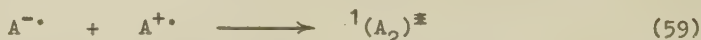
P	M $E_{1/2}$ V	PBD -1,93	PPD -2,07	PYR -2,09	PPO -2,21	CHR -2,25	P
I-23	+0,61	T	T	T,S	S	S	S
I-25	+0,59	T	S	S	b)	b)	S
I-26	+0,58	T	S	S	b)	b)	S
I-29	+0,75	T	T	T,S	S	S	a)
II-1	+0,56	T	S,T	S	S	S	a)
III-1	+0,49	T	T	T	T,S	b)	a)

a) nicht untersucht; b) $E_{1/2}^{red}(M) \leq E_{1/2}^{red}(P)$.

Im Falle des Bis-[1-phenyl- Δ^2 -pyrazoliny-1(3)] III-1, das eine geringere STOKESsche Verschiebung besitzt, hat $E_{1/2}^{ox}(P) - E_{1/2}^{red}(P)$ ungefähr den gleichen Wert (2,71 V) wie $h \cdot \nu_{max}^f$ (2,75 eV, vgl. Tab. 56). Daher entsteht bereits im ECL-System III-1/PPO ($\Delta E_{1/2} = 2,70$ V) ein beträchtlicher Teil der Emission über einen Triplett-Mechanismus, wie aus einem Magnetfeldeffekt von 7,5 % hervorgeht.

7. Intramolekulare Exciplexbildung bei der Photolumineszenz und der elektrochemischen Lumineszenz von 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan - Derivaten

Hohe Quantenausbeuten können bei der elektrochemischen Lumineszenz nur erzielt werden, wenn der emittierende angeregte Zustand über möglichst wenige Stufen aus den Radikalanionen entsteht. Dieses wird z.B. beim Vergleich der Quantenausbeuten von Singulett- und Triplett-Systemen deutlich (vgl. Tab. 2, Abschnitt II/4). Die Bildung des emittierenden Zustandes in einer Einstufenreaktion aus den Radikalanionen $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ setzt jedoch voraus, daß seine Energie unterhalb der Reaktionsenthalpie der Ladungsübertragung liegt. Wie bereits gezeigt wurde, ist dieses für $^1A^{\ddagger}$ oder $^1D^{\ddagger}$ nur selten erfüllt. Da die Emissionsenergie von Molekülkomplexen im angeregten Zustand allgemein erheblich geringer ist, als die der Komponenten, sollte die Excimeren- oder Exciplexbildung ein effektiver Mechanismus für die elektrochemische Erzeugung angeregter Zustände sein (vgl. Abschnitt II/6).



Exciplexe ${}^1(A^{\cdot-}D^{\cdot+})^{\ddagger}$ bieten aus elektrochemischer Sicht die größten Vorteile, da die notwendige Stabilität von Radikalanionen und Radikalkationen in gemischten ECL-Systemen besser gewährleistet werden kann.

a) Bekanntes über die Eigenschaften inter- und intramolekularer Exciplexe

Seit der Entdeckung im Jahre 1963 durch LEONHARDT und WELLER [230] sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die die Thermodynamik und Kinetik der Exciplexbildungs- und Zerfallsprozesse, Struktureinflüsse und Bindungsverhältnisse sowie ihre Rolle bei der Fluoreszenzlöschung beinhalten (Literaturzusammenfassungen siehe [530-535]). Als Akzeptoren A wurden vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe und als Donatoren aliphatische oder aromatische Amine untersucht. Die Fluoreszenzeigenschaften der A,D-Systeme lassen sich mit Hilfe der Abb. 81 erklären, in der die Energien des Grund- und Anregungszustandes in Abhängigkeit vom Abstand r_{A-D} zwischen beiden Komponenten schematisch dargestellt ist [234].

ten.

$$\frac{\phi_f^C}{\phi_f^A} = \frac{k_f^C \cdot k_a \cdot [D]}{k_f^A \cdot (k_f^C + k_i^C + k_d^C)} \quad (225)$$

Bei Normaltemperatur und in Lösungen geringer Viskosität ist $k_d^C \gg k_f^C + k_i^C$. Die Exciplexbildung aus $^1A^\pi$ und D kann dann als Gleichgewicht behandelt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit von ϕ_f^C/ϕ_f^A bestimmten KNIBBE, REHM und WELLER unter diesen Bedingungen für eine Reihe von Exciplexen die Dissoziationsenthalpien ΔH_d zu 2,7 bis 10,2 kcal/mol und die Dissoziationsentropien ΔS_d zu 18 ± 1 cal/grd · mol [536]. Mit (226) erhält man aus $h \cdot \nu_A^{o,o}$, $h \cdot \nu_C^{\max}$ und ΔH_d die Abstoßungsenergie ΔE_{rep} im Grundzustand (vgl. Abb. 81).

$$\Delta E_{\text{rep}} = h \cdot \nu_A^{o,o} - \Delta H_d - h \cdot \nu_C^{\max} \quad (226)$$

Die Werte betragen im Falle aromatischer Amine ca. 5 kcal/mol und für aliphatische Amine ca. 15 kcal/mol.

Bei tiefer Temperatur und in Lösungsmitteln hoher Viskosität ($k_i^C + k_d^C \ll k_f^C$) ist das Intensitätsverhältnis der Monomeren- und der Exciplexbande hingegen kinetisch kontrolliert.

$$\phi_f^C/\phi_f^A = k_a [D] / k_f^A \quad (227)$$

Die Auftragung von $\lg(\phi_f^C/\phi_f^A)$ gegen $1/T$, die hier im Gegensatz zum Temperaturbereich der thermodynamisch kontrollierten Reaktion einen negativen Anstieg besitzt, ermöglicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Komplexbildung. Die k_a -Werte weisen auf einen diffusionsbegrenzten Prozeß hin [537].

Zu dem gleichen Ergebnis führte die Anwendung der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektrometrie [533,534] auf das System Perylen/ Dimethylanilin [538] oder Pyren/Dimethylanilin [539-543]. Mit aliphatischen Aminen bildet sich der Exciplex hingegen langsamer [544-546].

Je nach der Struktur der Komponenten sind die Wechselwirkungskräfte in gemischten angeregten Molekülkomplexen von unterschiedlicher Natur. Eine Zuordnung zu den verschiedenen Bindungszuständen wurde von REHM und WELLER durch Vergleich des Exciplex-Emissionsmaximums $h \cdot \nu_C^{\max}$ mit der Differenz $E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A)$ vorgenommen [234]. In Abb. 82 sind die entsprechenden Werte für eine Reihe verschied-

denartiger Komplexe aufgetragen.

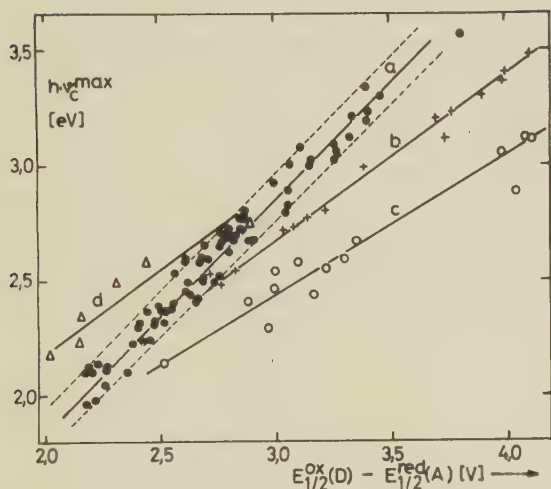


Abb. 82

Abhängigkeit des Emissionsmaximums angeregter Molekülkomplexe von der Differenz der Halbstufenpotentiale (nach REHM und WELLER [234]).

In typischen Exciplexen existiert zwischen beiden Komponenten eine praktisch reine charge-transfer-Wechselwirkung. Der Zusammenhang zwischen $h \cdot \nu_C^{\max}$ und der Differenz der Halbstufenpotentiale läßt sich hier durch die bereits mehrfach zitierte Beziehung (66) beschreiben (vgl. Abb. 82, Kurve a).

$$h \cdot \nu_C^{\max} = E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{1/2}^{\text{red}}(\text{A}) - 0,15 \pm 0,10 \text{ eV} \quad (66)$$

Für symmetrische und gemischte Excimere erfolgt durch Kopplung mit lokal angeregten Zuständen $^1(\text{A}^* \text{D})$ bzw. $^1(\text{AD}^*)$ eine zusätzliche Stabilisierung. Die entsprechenden Meßpunkte erscheinen dementsprechend unterhalb der durch (66) bestimmten Geraden (Abb. 82, Kurven b u. c).



Die Emissionsmaxima von Elektronendonator-Akzeptor-Komplexen (EDA-Komplexen) sind andererseits gegenüber (66) erhöht (Abb. 82, Kurve d). Hier muß eine beträchtliche Kopplung mit dem Zustand der unbeeinflussten Komponenten A und D als destabilisierender Faktor berücksichtigt werden.



Zwischen diesen drei Typen angeregter Molekülkomplexe sowie den lokal angeregten Komplexen, die als solvatisierte angeregte Moleküle aufzufassen sind, besteht mit wachsender Differenz zwischen $E_{1/2}^{\text{ox}}(D)$ und $E_{1/2}^{\text{red}}(A)$ ein fließender Übergang, der in Abb. 83 schematisch dargestellt ist.

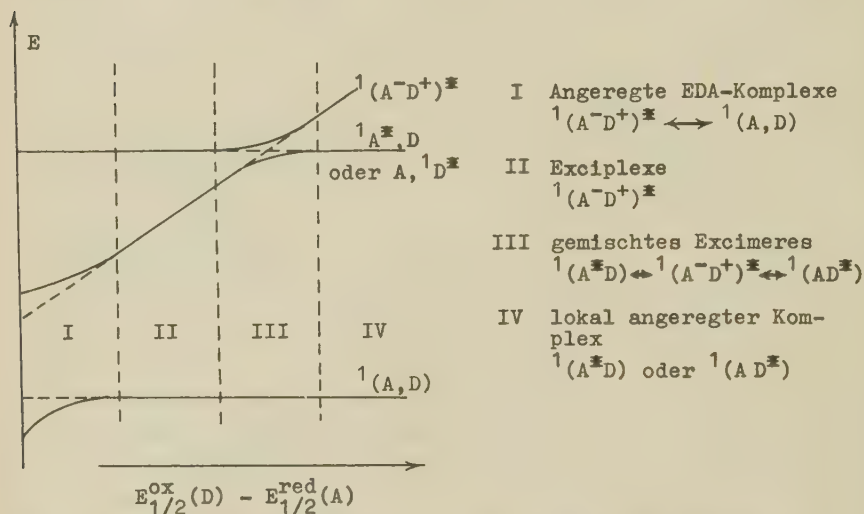


Abb. 83 Schematische Darstellung der niedrigsten Energiezustände und ihrer Wechselwirkung in Molekülkomplexen (nach REHM und WELLER [234]).

Der polare Charakter der Exciplexe ist auch an einer starken Lösungsmittelabhängigkeit der Emission erkennbar. Mit zunehmender Polarität wird eine bathochrome Verschiebung und eine beträchtliche Abnahme der Intensität beobachtet [547, 548]. Die Lage des Exciplexmaximums ließ sich für eine Reihe von Lösungsmitteln durch die Beziehung (228) beschreiben.

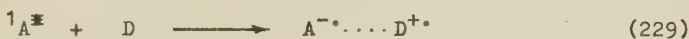
$$\tilde{\nu}_C^{\text{max}} = \tilde{\nu}_C(0) - \frac{2\mu_C^2}{h \cdot c \cdot a^3} \left(\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{1}{2} \cdot \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right) \quad (228)$$

$\tilde{\nu}_C^{\text{max}}$ = Wellenzahl des Exciplexmaximums [cm^{-1}]; $\tilde{\nu}_C(0)$ = Wellenzahl in idealer Lösung; μ_C = Dipolmoment des Exciplexes [$\text{esu} \cdot \text{cm}$]; h = PLANCKsches Wirkungsquantum ($6,624 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$); c = Lichtgeschwin-

digkeit ($2,998 \cdot 10^{10}$ cm/s); a = Radius des Komplexvolumens [cm];
 = Dielektrizitätskonstante; n = Brechungsindex.

Unter der Annahme eines Komplexradius a von $5 \text{ \AA}$ wurden so Dipolmomente zwischen 10 D (Anthracen/Diäthylanilin) und 13,5 D (Biphenyl/Diäthylanilin) für die Exciplexe ermittelt [540,547]. Neben der Unsicherheit durch die Größe von a stellen diese Werte jedoch auch wegen der Unkenntnis des Lösungsmittelleffektes auf den instabilen Grundzustand nur eine grobe Abschätzung dar.

Die Abnahme der Intensität der Exciplexbande mit wachsender Polarität des Lösungsmittels wird auf die beträchtliche Erhöhung der Geschwindigkeit der konkurrierenden Löschreaktion (229) und der Dissoziation des Exciplexes in Radikationen (230) zurückgeführt [538,548-553].



Während für die Intensitätsverminderung beide Reaktionen verantwortlich sind, wird die gleichzeitig beobachtete, allerdings geringe Verkürzung der Exciplexlebensdauer nur durch (230) verursacht. Die Radikationen $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ wurden bei der Untersuchung solcher Löschprozesse mit Hilfe der Blitzlichtspektroskopie mehrfach nachgewiesen [230,418,554-556]. Ihre Rekombination zum Triplettzustand oder zum Grundzustand vollendet den Löschvorgang. Die Reaktion (229) verläuft in polaren Lösungsmitteln diffusionskontrolliert mit einem Begegnungsabstand zwischen $^1A^{\ddagger}$ und D von mehr als $7 \text{ \AA}$. Dem entspricht im Unterschied zum Exciplex ein Begegnungskomplex mit rein statistischer gegenseitiger Orientierung der nichtsphärischen Radikationen [117].

Die Verkürzung der Lebensdauer von $^1A^{\ddagger}$ und $^1(A^{\cdot-}D^{\cdot+})^{\ddagger}$ durch die Reaktionen (229) und (230) verhindert die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen beiden angeregten Zuständen. Nach DONALD und SELINGER ist daher die Bestimmung von thermodynamischen Daten aus dem Intensitätsverhältnis von Monomeren- und Exciplexbande (s. Gl. 225) schon in Lösungsmitteln mittlerer Polarität wie Äthylacetat nicht berechtigt [557].

Der zwitterionische Charakter der Exciplexe geht auch aus der Messung der S_1 - S_n -Absorptionsspektren nach Laser-Photolyse hervor, die eine große Ähnlichkeit mit den Spektren von $A^{\cdot-}$ besitzen,

jedoch nicht völlig mit diesen identisch sind [465,553,558,559]. Mittels Fluoreszenz-Polarisationsmessungen an Exciplexen von Pyren und Anthracen mit Dimethylanilin, die in Flüssigkristallen im elektrischen Feld orientiert waren, wurden weiterhin Untersuchungen zur Polarisationsrichtung der Emissionsbande vorgenommen [560].

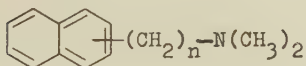
Schließlich sei erwähnt, daß außer den hier behandelten Singulett-Komplexen $^1(A^-D^+)^*$ auch Triplett-Exciplexe $^3(A^-D^+)^*$ bekannt sind [561], die bei blitzlichtspektroskopischer Untersuchung von Triplett-Löschprozessen nachgewiesen wurden und bei Normaltemperatur nicht emittieren. Da ihre Bildung andererseits bei tiefer Temperatur in glasig erstarrten Medien nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, konnte die entsprechende Phosphoreszenz bisher nur an EDA-Komplexen nachgewiesen werden, die bereits im Grundzustand stabil sind [562,563].

Neben dem durch die Beziehung (66) beschriebenen Einfluß elektronischer Effekte hängt die Lage und Intensität der Emissionsbande der Singulett-Exciplexe auch vom geometrischen Aufbau des Komplexes ab. So fanden TAYLOR, CHANDROSS u. SCHIEBEL beim Übergang vom Pyren/Dimethylanilin- zum Pyren/3,5-Di-tert.-butyl-N,N'-dimethylanilin-Komplex als Folge der sterischen Hinderung durch die tert.-Butylgruppen eine hypsochrome Verschiebung der Emissionsmaximums um 0,07 eV und eine Abnahme der Dissoziationsenthalpie ΔH_d von 7,9 auf 5,6 kcal/mol [564]. Mit der Zielstellung, weitere Angaben über den sterischen Aufbau zu erhalten, wurden mehrfach Untersuchungen über intramolekulare Molekülkomplexe im angeregten Zustand vorgenommen.

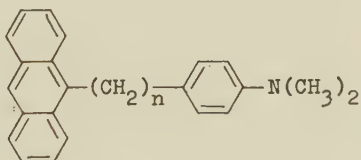
Intramolekulare Excimere wurden zuerst bei 1,3-Diphenylpropanen von HIRAYAMA beobachtet [565] und später an Bis-[carbazy(9)]propan [566-568], verschiedenen Dinaphthylpropanen [569] sowie in zahlreichen weiteren Arbeiten, die auch Polymere und Biopolymere einschließen (Literaturübersicht siehe [570]), untersucht. Als strukturelle Voraussetzung ist es danach für intramolekulare Excimere erforderlich, daß die beiden komplexbildenden aromatischen Gruppen durch eine Kette von drei gesättigten C-Atomen miteinander verknüpft sind, wodurch eine "sandwich"-Struktur möglich wird.

Intramolekulare Exciplexe der allgemeinen Struktur $^1(A^-(CH_2)_n-D^+)^*$ wurden erstmalig 1971 von CHANDROSS und THOMAS an ω -Dimethylamino-

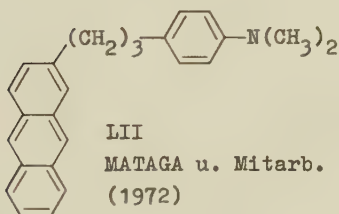
alkylnaphthalinen L nachgewiesen [464]. In den Jahren 1972 bis 1974 folgten weitere Untersuchungen an 1-(4-Dimethylaminophenyl)- ω -(9-anthryl)-alkanen LI durch MATAGA und Mitarb. [465,466] sowie durch CHUANG und EISENTHAL [469,470], an 1-(4-Dimethylaminophenyl)-3-(2-anthryl)-propan LII und 1-(4-Dimethylaminophenyl)- ω -(3-pyrenyl)-alkanen LIII durch MATAGA und Mitarb. [466] und an 1-(9,10-Dicyano-2-anthryl)-3-(1-naphthyl)-propan LIV-1 u. 1-(9,10-Dicyano-2-anthryl)-3-(2-naphthyl)propan LIV-2 durch ITOH u. Mitarbeiter [467,468].



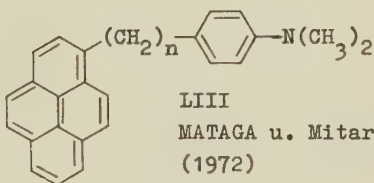
L; , ; n = 0,1,2,3,4
CHANDROSS u. THOMAS
(1971)



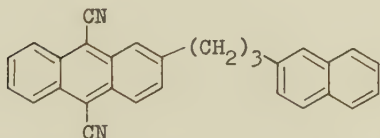
LI; n = 0,1,2,3
MATAGA u. Mitarb. (1972)
CHUANG u. EISENTHAL (1974)



LII
MATAGA u. Mitarb.
(1972)



LIII
MATAGA u. Mitarb.
(1972)

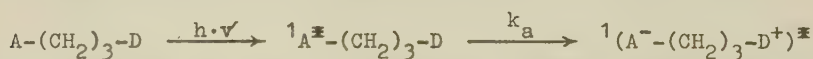


LIV-2
ITOH u. Mitarb. (1973)

Eine optimale Anordnung des Donor und des Akzeptorteils wird auch für diese Verbindungen bei einer Methylengruppenzahl von $n = 3$ erreicht [464-466]. Wie jedoch bereits an intermolekularen Exciplexen mit 3,5-Di-tert.-butyl-N,N-dimethylanilin [564] bzw. mit 1,3,6,8,-Tetraphenylpyren oder 1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin [571] gezeigt wurde, sind die sterischen Anforderungen hier nicht so hoch wie bei den Excimeren. So wurde an den ω -Dimethylaminoalkylnaphthalinen L auch bei $n = 2$ und $n = 4$ eine Exciplexbande gefun-

den, die allerdings infolge der sterisch bedingten, geringeren ΔH_d - und ΔE_{rep} -Werte (vgl. Gl. 226 u. Abb. 81) im Vergleich zu $n = 3$ hypsochrom verschoben ist und eine geringere Intensität besitzt. Für $n = 1$ wird hingegen eine intensive intramolekulare Fluoreszenzlöschung beobachtet. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die Versuche an den Verbindungen LI und LIII [465,466]. Die langwellige Bande ist hier für $n = 1$ und $n = 2$ allerdings in unpolarisiertem Medium nicht nachweisbar, da die zwitterionische Exciplexstruktur bei dem größeren Abstand der Ladungsschwerpunkte offenbar einer zusätzlichen Stabilisierung durch das Lösungsmittel bedarf. Die ungünstigere Struktur geht auch aus den erhöhten Dipolmomenten von 27 D ($n = 1$) bzw. 25 D ($n = 2$) gegenüber 15 D bei $n = 3$ und 9,5 bzw. 8,7 D für LIV-1 bzw. LIV-2 [467] hervor, die nach Gl.(228) ermittelt wurden.

Für $n = 3$ wird bei LI und LIII eine gute Übereinstimmung mit den Emissionseigenschaften der entsprechenden intermolekularen Exciplexe gefunden [466]. Die Verbindung LII, bei der das Anthracen in 2-Stellung mit dem Dimethylanilin verknüpft ist, emittiert hingegen längerwellig. Bei der Messung der Fluoreszenzabklingzeiten erhielten MATAGA und Mitarb. für die Exciplexemission von LI ($n=3$) mit $\tau_C = 120$ bis 170 ns wesentlich höhere Werte als für die Emission des Anthracenteils ($\tau_A = 5,5$ bis 10 ns) [465]. Das zeigt, daß zwischen beiden angeregten Zuständen kein Gleichgewicht besteht.

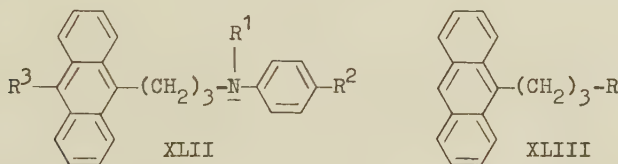


Mit Hilfe der extrem hohen Zeitauflösung ihrer Apparatur konnten CHUANG, COX und EISENTHAL den Anstieg der Komplexeemission nach Laserimpulsanregung im Pikosekundenbereich für LI ($n=3$) und für Lösungen von Anthracen und Diäthylanilin in Hexan verfolgen [469, 470, 572]. Während sie für Anthracen/Diäthylanilin bei einem mittleren A-D-Abstand von 8 Å eine Anstiegszeit von ca. 10 ps angeben, verläuft die intramolekulare Exciplexbildung bei dem durch die drei CH_2 -Gruppen bestimmten Abstand von 4 Å mit ca. 900 ps erheblich langsamer. Als Ursach hierfür wird die Energiebarriere der inneren Rotation der Alkanbrücke angesehen, die etwa 3-4 kcal/mol beträgt. In Übereinstimmung damit bestimmten ITOH u. Mitarb. aus der Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzspektren von LIV-1 und LIV-2 in Methylpentan Aktivierungsenergien von 2,8 bzw. 2,7 kcal/

mol für den Übergang der offenen Form in den "sandwich"-artigen Molekülkomplex.

b) Untersuchungen zur Fluoreszenz von 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivaten

Durch die Ergebnisse von CHANDROSS und THOMAS [464] sowie von MATAGA u. Mitarb. [465,466] (s.o.) ist gesichert, daß die günstigste sterische Anordnung auch in intramolekularen Exciplexen bei Verknüpfung der Donor- und Akzeptorkomponente durch eine Propan-Brücke vorliegt. Um weitere Angaben über strukturelle Einflüsse auf die Emissionseigenschaften zu erhalten, wurden von uns die 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate XLII und XLIII untersucht, bei denen das Stickstoffatom im Gegensatz zu LI ($n=3$) unmittelbar an die aliphatische Brücke gebunden ist und deren Aufbau vor allem durch die Substitution des Anilins oder des Anthracens variiert ist.



Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen stellen eine Überlagerung der Spektren des Kohlenwasserstoffs und des aromatischen Amins dar. Besonders deutlich sind die Schwingungsteilbanden des Methylantracens (389, 368, 350 u. 333 nm in Cyclohexan) in den Verbindungen XLII-1 bis XLII-4, XLII-9, XLII-10 und XLIII-1 bis XLIII-3, des 9,10-Dimethylantracens (400, 378, 359 u. 337 nm) in den Verbindungen XLII-5 und XLII-6 oder des 9-Methyl-10-phenylantracens (397, 376, 357 u. 340 nm) in den Verbindungen XLII-7 und XLII-8 erkennbar (siehe Abb. 84 u. 85). Daneben tritt im Bereich zwischen 270 und 330 nm die Absorptionsbande des jeweiligen Amins auf, die z.T. von den kurzwelligen Schwingungsteilbanden des Anthracens überdeckt wird (vgl. auch S. 204, Abb. 56, Kurve b).

Da zusätzliche Banden, die weder dem isolierten Akzeptor noch dem isolierten Donormolekül zugeordnet werden können, nicht nachweisbar waren, kann eine Charge-transfer-Wechselwirkung im Grundzustand für alle untersuchten Verbindungen XLII und XLIII ausge-

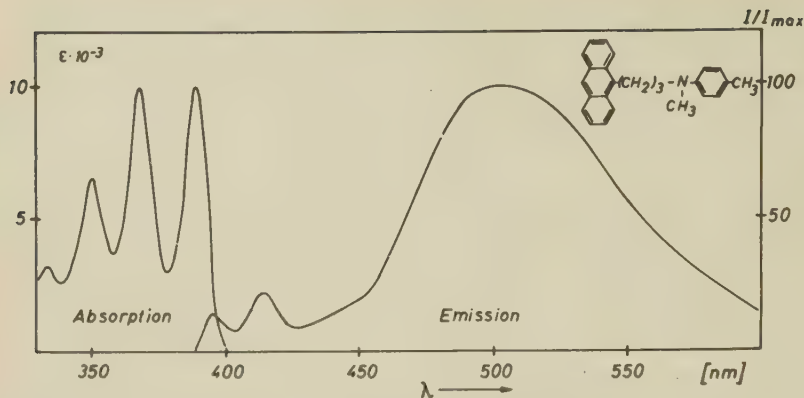


Abb. 84 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1-(N-Methyl-N-p-tolyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 in Cyclohexan

geschlossen werden.

Die Messung der Fluoreszenzspektren wurde im Konzentrationsbereich von 10^{-6} bis 10^{-4} mol/l mit einem Hitachi-Fluoreszenzspektrometer vorgenommen. Da Sauerstoff die Exciplexfluoreszenz sehr stark löscht, wurden die Lösungen vor der Messung mit gereinigtem Stickstoff oder Argon gespült. Die Anregung erfolgte in den meisten Fällen im Bereich der ersten oder zweiten Schwingungsteilbande des Anthracens. Die Spektren wurden nach der Methode von LIPPERT u. Mitarb. korrigiert [498].

Für die vergleichenden Untersuchungen wurde Cyclohexan als Lösungsmittel gewählt. Ein für diese Verbindungen charakteristisches Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 84 am Beispiel des 1-(N-Methyl-N-p-tolylamino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 dargestellt. Neben den Emissionsmaxima des Anthracensystems tritt unabhängig von der Konzentration bei $\lambda_{\max} = 503$ nm eine breite, unstrukturierte Bande auf. Die langwellige Bande kann in gleicher Weise beobachtet werden, wenn die Anregung im Absorptionsbereich der Amine zwischen 270 und 300 nm erfolgt.

Die Lage dieser zusätzlichen Bande, die eindeutig den intramolekularen Exciplexen $^1(A^-(CH_2)_3-D^+)^{\ddagger}$ zugeordnet werden muß, hängt sehr stark von den Substituenten R^1 , R^2 und R^3 bzw. R ab und liegt in Cyclohexan zwischen $\lambda_{\max} = 486$ nm (XLII-1) und 535 nm (XLLL-5)

(vgl. Tab. 59). Den größten Einfluß besitzt hierbei die Gruppe R² in para-Stellung der Aminokomponente.

Tabelle 59 Maxima der intramolekularen Exciplexbande in Cyclohexan und Vergleich der Emissionsenergien mit der Differenz der Halbstufenpotentiale für 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate.

Verbindung				$\lambda_{\max}$	$h \cdot \nu_{\text{C}}^{\max}$	$\Delta E_{1/2}$	$h \cdot \nu_{\text{C}}^{\max} - \Delta E_{1/2}$
Nr.	R ¹	R ²	R ³	[nm]	[eV]	[V]	[eV]
XLII-1	CH ₃	H	H	486	2,55	2,81	-0,26
XLII-2	CH ₃	CH ₃	H	503	2,46	2,68	-0,22
XLII-3	CH ₃	CH ₃ O	H	528	2,35	2,52	-0,17
XLII-4	CH ₃	C ₆ H ₅	H	497	2,50	2,71	-0,21
XLII-5	CH ₃	CH ₃ O	CH ₃	535	2,32	2,56	-0,24
XLII-6	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	500	2,48	2,76	-0,28
XLII-7	CH ₃	CH ₃ O	C ₆ H ₅	532	2,33	2,51	-0,18
XLII-8	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	496	2,50	2,73	-0,23
XLII-9	C ₂ H ₅	H	H	488	2,54	2,72	-0,18
XLII-10	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	CH ₃ O	H	490	2,52	2,59	-0,07
	R						
XLIII-1	Phenothiazinyl-(9)			500	2,48	2,73	-0,25
XLIII-2	Phenoxazinyl-(9)			487	2,56	2,53	+0,03
XLIII-3	Carbazyl-(9)			-	-	3,13	-

Das Fluoreszenzverhalten von 1-(9-Carbazyl)-3-(9-anthryl)-propan XLIII-3 weicht von dem der anderen Verbindungen ab (vgl. Abb. 85). Anstelle der erwarteten Exciplexemission wurde ausschließlich die Fluoreszenz des Anthracensystems beobachtet, auch wenn im Absorptionsgebiet des Carbazols angeregt wurde. Als Ursache für das Fehlen der Carbazolfluoreszenz kann eine intramolekulare Energieübertragung zwischen den isolierten Chromophoren angesehen werden, die offensichtlich sehr schnell abläuft.

Zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die Lage und Intensität der Exciplexbande wurden die Fluoreszenzspektren der Ver-

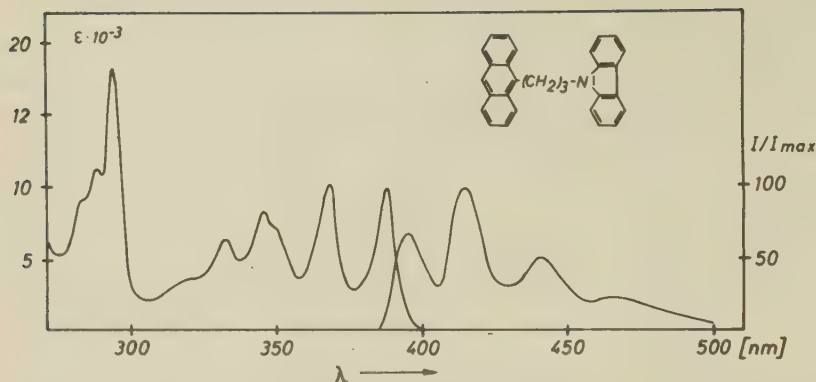


Abb. 85 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von 1-(9-Carbazyl)-3-(9-anthryl)-propan in Cyclohexan.

bindungen XLII-2, XLII-3 und XLII-9 in Cyclohexan, Decalin, Di-n-butyläther, Diäthyläther, Isobutylacetat, Äthylacetat, Tetrahydrofuran, Methylenchlorid, Acetonitril und Dioxan gemessen. Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels wird die Bande stark bathochrom verschoben und sinkt im Vergleich zur Anthracenfluoreszenz erheblich ab. Gleichzeitig wird auch die Fluoreszenzintensität insgesamt vermindert, so daß in Acetonitril nur noch eine schwache Anthracenfluoreszenz erscheint.

Während für das Intensitätsverhältnis von Anthracen- und Exciplexbande kein regelmäßiger Zusammenhang zu Lösungsmittelparametern gefunden wurde, ist eine Auswertung der $\lambda_{\max}$ -Werte mit Hilfe der von BEENS, KNIBBE u. WELLER [547] abgeleiteten Beziehung (228) möglich, die hier in der Form (232) verwendet wird.

$$\tilde{\nu}_C^{\max} = \tilde{\nu}_C(0) - \frac{2 \mu_C^2}{h \cdot c \cdot a^3} \left(f - \frac{1}{2} f' \right) \quad (232)$$

$$f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) \quad ; \quad f' = (n^2 - 1)/(2n^2 + 2)$$

Die Wellenzahlen der Exciplexmaxima $\tilde{\nu}_C^{\max}$ und die $f - 1/2 f'$ -Werte sind in Tabelle 60 wiedergegeben. Die Auftragung in Abb. 87 zeigt, daß abgesehen von den Werten in Di-n-butyläther und Diäthyläther die Meßpunkte recht gut auf Geraden liegen.

Tabelle 60 Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf das Maximum der Exciplexemission von 1-(N-Äthyl-N-phenyl-amino)-3-(9-anthryl)propan XLII-9, 1-(N-Methyl-N-p-tolyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 und 1-(N-Methyl-N-p-anisyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-3.

Lösungsmittel	$f - 1/2 f'$	$\tilde{\nu}_C^{\max} \cdot 10^{-3} [\text{cm}^{-1}]$		
		XLII-9	XLII-2	XLII-3
Cyclohexan	0,100	20,4	19,9	18,9
Decalin	0,122	20,2	19,6	18,5
Di-n-butyläther	0,190	20,0	19,25	18,1
Diäthyläther	0,256	19,7	18,9	-
Isobutylacetat	0,275	19,15	18,2	16,9
Äthylacetat	0,293	19,05	-	-
Tetrahydrofuran	0,308	18,9	18,0	16,45
Methylenchlorid	0,320	18,8	17,9	16,4
$2\mu_C^2/h.c.a^3$	-	7,15	9,1	11,1
μ_C bei $a = 5,5 \text{ \AA}$ [Debye]	-	10,8	12,2	13,5

Aus den Neigungen $2\mu_C^2/h.c.a^3$ wurden mit Hilfe des Radius a des Komplexvolumens von $5,5 \text{ \AA}$, der aus Kalottenmodellen abgeschätzt wurde (vgl. Abb. 89), die Dipolmomente μ_C der intramolekularen Exciplexe zu 10,8 D, 12,2 D bzw. 13,5 D berechnet (vgl. Tab. 60). Diese Werte stellen wegen der bereits oben genannten Mängel der verwendeten Methode (s. Abschnitt V/7a) nur eine grobe Näherung dar. Der Einfluß von R^2 auf μ_C geht jedoch eindeutig aus den Ergebnissen hervor.

Der Einfluß der Temperatur auf das Fluoreszenzspektrum wurde in Decalin am Beispiel von 1-(N-Äthyl-N-phenyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-9 im Bereich von 0 bis 60°C überprüft. Mit zunehmender Temperatur wurde in diesem Bereich eine Erniedrigung der Anthracenbande und eine Erhöhung der Exciplexbande mit einem isoemissiven Punkt bei 447 nm gefunden. Eine quantitative Auswertung

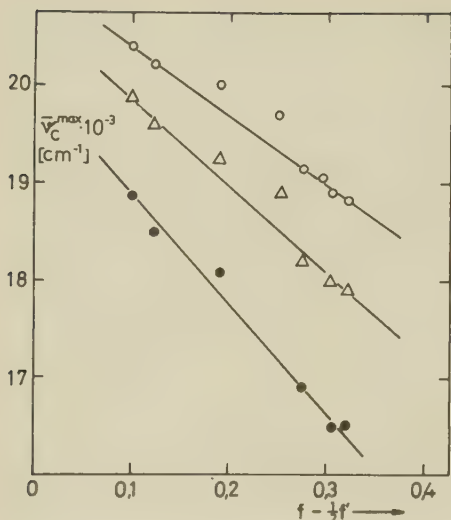
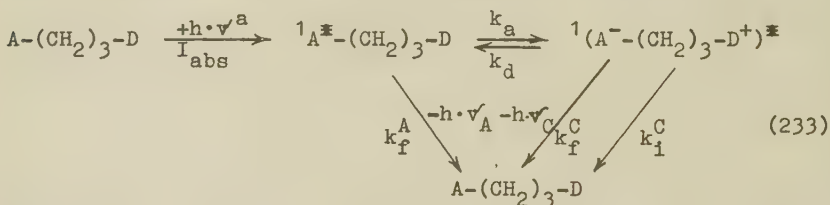


Abb. 87

Abhängigkeit der Exciplex-maxima vom Lösungsmittelparameter $f - 1/2 f'$ für die Verbindungen XLII-9 (○), XLII-2 (Δ) und XLII-3 (●).

dieser Abhängigkeit geht vom Reaktionsschema (233) aus.



In Anlehnung an (225) gilt für die monomolekularen Prozesse in (233) folgende Beziehung (234):

$$I^C/I^A = C \cdot \frac{k_f^C \cdot k_a}{k_f^A (k_i^C + k_d + k_f^C)} \quad (234)$$

I_C und I_A stellen hierbei die relativen Emissionsintensitäten bei den Emissionsmaxima des Exciplexes und des Anthracens (476 nm bzw. 416 nm) dar. Die Konstante C berücksichtigt den Zusammenhang zwischen den Quantenausbeuten ϕ_f^C bzw. ϕ_f^A und diesen Intensitäten. Unter der für diesen Temperaturbereich offensichtlich geltenden Bedingung $k_f^C \gg k_d + k_i^C$ (siehe Abschnitt V/7a) vereinfacht sich (234) zu (235).

$$I^C/I^A = (C/k_f^A) \cdot k_a \quad (235)$$

Da k_F^A als nahezu konstant betrachtet werden kann, läßt sich durch Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses die Aktivierungsenergie E_A der Exciplexbildung ermitteln.

$$d \lg(I^C/I^A) / d(1/T) = E_A / 2,303 \cdot R \quad (236)$$

Die Auftragung von $\lg(I^C/I^A)$ gegen $1/T$ ergab für XLII-9 eine Gerade, aus deren Neigung E_A zu 3,0 kcal/mol bestimmt wurde. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von ITOH für die Verbindungen LIV-1 und LIV-2 (2,7 bzw. 2,8 kcal/mol) und weist darauf hin, daß auch bei den hier untersuchten Verbindungen die Rotationsbarrieren um die C-C-Einfachbindungen der Alkanbrücke die Aktivierungsenergie der Umwandlung von $^1A^{\pm}-(CH_2)_3-D$ nach $^1(A^--(CH_2)_3-D^+)^{\pm}$ bestimmt.

Um weitere Angaben über die Exciplexbildung und die Emissionseigenschaften zu erhalten, wurden gemeinsam mit dem Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie an der Akademie der Wissenschaften der DDR Untersuchungen mit Hilfe der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie im Nanosekunden-Bereich [573] begonnen ^{a)}. Der zeitliche Intensitätsverlauf ist in Abb. 88 für den Anregungsimpuls (Kurven a) und für die Emission der offenen Form (Kurven b) sowie des intramolekularen Exciplexes (Kurven c) von 1-(N-p-Anisyl-N-methyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan in Cyclohexan dargestellt.

Die vom Anthracenteil stammende Fluoreszenz erreicht etwa 1 ns später als der Laserimpuls ihr Maximum. Die numerische Kurvenentfaltung von Erreger- und Meßimpuls ergab eine Abklingzeit τ_A von $0,90 \pm 0,1$ ns bzw. $0,97 \pm 0,1$ ns in entgaster bzw. luftgesättigter Lösung. Dieser durch die Anwesenheit des Sauerstoffs offensichtlich unbeeinflusste Wert liegt deutlich unter der für Anthracen (4,9 ns) bzw. 9-Methylantracen (4,6 ns) im gleichen Lösungsmittel gemessenen Fluoreszenzabklingzeit [575].

Obwohl eine genaue Analyse durch Kurvenentfaltung für die Kurven c noch nicht möglich war, geht aus Abb. 88 (oberer Teil) qualitativ hervor, daß die Anstiegszeit von $^1(A^--(CH_2)_3-D^+)^{\pm}$ im gleichen Bereich wie τ_A liegt. Die Verkürzung von τ_A durch die ω -(N-p-Anisyl-N-methyl-amino)-propylgruppe im Vergleich zum Anthracen

^{a)} Herrn Dr. habil S. DÄHNE, Herrn Dipl.-Phys. K. TEUCHNER und Herrn Dipl.-Phys. NÄTHER danke ich für die Durchführung der Messungen und die Unterstützung bei der Interpretation der Ergebnisse.

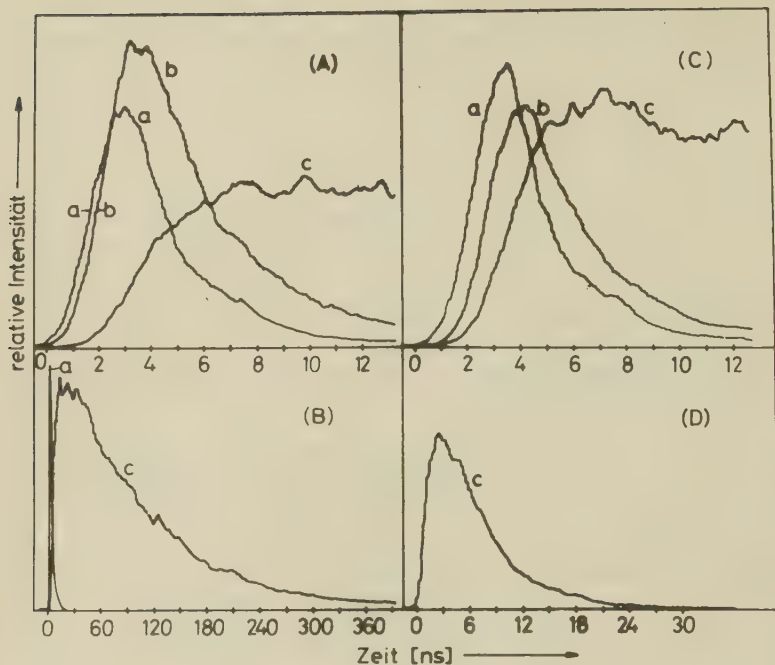


Abb. 88 Anregungsimpuls des N_2 -Lasers (Kurven a, 337,1 nm) und Fluoreszenzabklingkurven von 1-(N-p-Anisyl-N-methyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan ($c = 2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) bei 420 nm (Kurven b, Emission von $^1A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$) und bei 528 nm (Kurven c, Emission von $^1(A^--(CH_2)_3-D^+)^{\ddagger}$ in entgastem (A,B) und luftgesättigtem (C,D) Cyclohexan.

ist somit auf die mit der Exciplexbildung verknüpfte intramolekulare Löschung von $^1A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$ zurückzuführen.

Die Abklingzeit der Exciplexemission τ_C beträgt in entgaster Lösung (Abb. 88 C) etwa 100 ns und liegt damit zwischen den Werten, die von MATAGA u. Mitarb. ($\tau_C = 150$ ns [465]) und von CHUANG und EISENTHAL ($\tau_C = 50$ ns [469]) für LI ($n = 3$) gefunden wurden. In luftgesättigtem Cyclohexan (Abb. 88 D) sinkt τ_C infolge der Löschwirkung des Sauerstoffs auf etwa 5 ns. Diese große Empfindlichkeit der Exciplexemission gegenüber Sauerstoff wird qualitativ auch beim Vergleich von I_C/I_A für beide Lösungen deutlich.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, daß der intramolekulare Übergang in den Exciplex $^1(A^-(CH_2)_3-D^+)^*$ eine bevorzugte Reaktion bei der Photolumineszenz der 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate XLII-1 bis XLII-10, XLIII-1 und XLIII-2 ist. Wie aus dem in Tabelle 59 vorgenommenen Vergleich zwischen der Differenz der polarographischen Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ und $h \cdot \nu_C^{max}$ hervorgeht, entsprechen diese Werte weitgehend der Gl.(66). Der Bindungszustand beruht somit in Bezug auf das von REHM und WELLER angegebene Schema im wesentlichen auf polaren Wechselwirkungskräften (Abb. 82, Kurve a u. Abb. 83, Bereich II). Die Differenz $h \cdot \nu_C^{max} - \Delta E_{1/2}$ weicht jedoch mit -0,17 bis -0,28 eV innerhalb der Schwankungsbreite von $\pm 0,10$ eV fast in allen Fällen negativ von dem vorgegebenen Wert -0,15 eV (vgl. Gl. 66) ab. Das weist auf eine geringfügige zusätzliche Stabilisierung der angeregten Molekülkomplexe hin.

Der Substituent R^2 in para-Stellung des Anilins übt somit einen überwiegend polaren Effekt auf die Lage des Exciplexmaximums aus. Ersatz des Wasserstoffatoms in XLII-1 gegen CH_3 oder OCH_3 verschiebt infolge der Erhöhung der Donorfähigkeit des Aminteils die Bande von 486 nm auf 503 nm. Ein eindeutiger Einfluß der Methyl- oder Phenylgruppe in 10-Stellung des Anthracens ist hingegen nicht erkennbar. Die zunächst erwartete sterische Behinderung der Komplexbildung durch die 10-Phenylgruppe (Verb. XLII-7 u. XLII-8) oder die para-ständige Phenylgruppe am Anilinteil (Verb. XLII-4, XLII-6 und XLII-8) tritt offensichtlich nicht auf, da weder eine signifikante Erniedrigung der Emissionsintensität noch eine deutliche hypsochrome Verschiebung von λ_{max} beobachtbar ist. Dieses wird jedoch anhand des Molekülmodells der 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate verständlich, das in Abb. 89 für die offene und die Komplex-Struktur von XLII-2 dargestellt ist.

Eine maximale Wechselwirkung ist bei paralleler Anordnung von Donor und Akzeptor in einer "Sandwich-Struktur" zu erwarten. Das Stickstoffatom, das insbesondere die Donoreigenschaften des Anilinderivates bedingt, befindet sich hierbei nahezu senkrecht oberhalb des C-Atoms 9 vom Anthracen (Abb. 89 stellt diesbezüglich noch nicht ganz die optimale Anordnung dar). Gleichzeitig ist eine starke Überlappung der π -Orbitale des Anthracens und des Benzolringes möglich.

Bei den N-p-Biphenyl-Verbindungen XLII-4 und XLII-6 ist diese

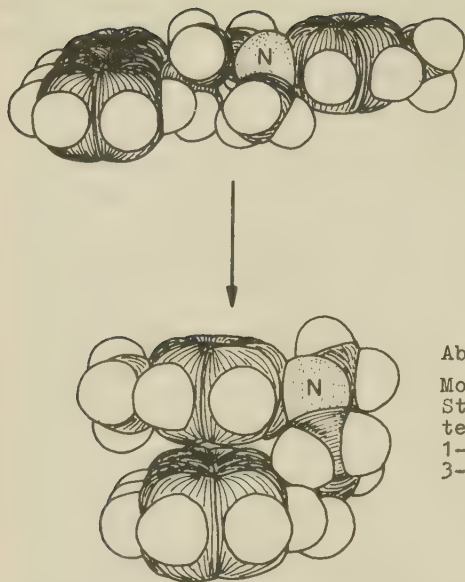


Abb. 89

Molekülmodell der offenen Struktur und des angeregten Molekülkomplexes von 1-(N-Methyl-N-phenyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2.

günstige sterische Anordnung ebenfalls unverändert möglich. Die gleichzeitige Einführung einer 10-Phenylgruppe am Anthracen (Verb. XLII-8) ergab im Molekülmodell hingegen eine geringe Aufweitung des Abstandes von A und D, da diese Phenylgruppe infolge sterischer Hinderung um 60 bis 70° gegenüber der Anthracenebene verdrillt ist. Offensichtlich ist dieser Effekt jedoch unwesentlich für das spektroskopische Verhalten, wie der Vergleich von XLII-8 ($\lambda_{\max} = 496 \text{ nm}$) mit XLII-6 ($\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$) und XLII-4 ($\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$) ergibt.

Das Emissionsmaximum von 1-(N-Methyl-N-p-tolyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 ist gegenüber dem des entsprechenden intermolekularen Exciplexes zwischen N,N -Dimethyl-p-toluidin und 9-Äthylan-thracen und des isomeren 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-3-(9-anthryl)-propans LI ($n = 3$), das von MATAGA u. Mitarb. untersucht wurde [465,466], bathochrom verschoben, wie die Gegenüberstellung in Tab. 61 zeigt. Mit 1-(4-Dimethylamino-phenyl)-3-(2-anthryl)-propan LII wird hingegen eine gute Übereinstimmung gefunden. Dieser Unterschied kann dadurch erklärt werden, daß Donor und Akzeptor durch die sterischen Besonderheiten in XLII-2 und LII einen ge-

Tabelle 61 Fluoreszenzmaxima isomerer inter- und intramolekularer Exciplexe

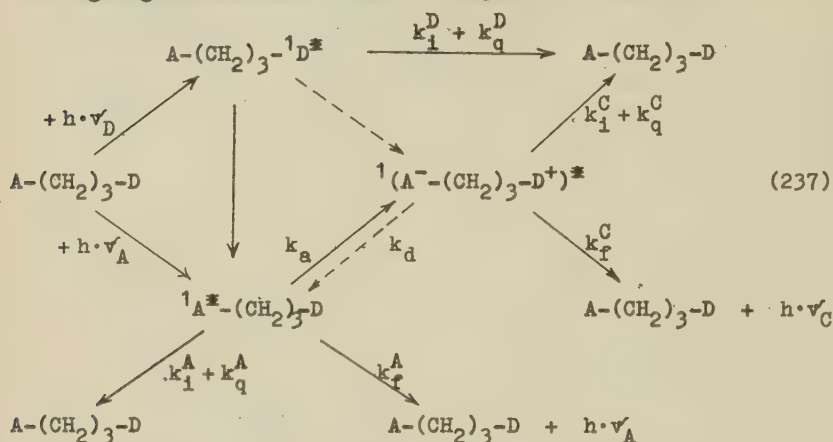
Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm] in		
	Cyclohexan	Diäthyläther	Tetrahydrofuran
1-(N-Methyl-N-p-tolyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan	503	528	555
N,N-Dimethyl-p-toluidin/ 9-Äthylanthracen	483	515	550
1-(4-Dimethylaminophenyl)- 3-(9-anthryl)-propan	480	518	552
1-(4-Dimethylaminophenyl)- 3-(2-anthryl)-propan	503	532	559

ringeren Abstand r_{A-D} besitzen als im intermolekularen Exciplex und in LI ($n = 3$). Hierdurch wird einerseits die Abstoßungsenergie ΔE_{rep} im Grundzustand erhöht und andererseits ist durch die stärkere Wechselwirkung auch eine Zunahme der Dissoziationsenthalpie ΔH_d möglich. Beide Effekte führen entsprechend Abb. 81 und Gl. (226) zu einer Abnahme der Emissionsenergie.

Der geringere Abstand zwischen den positiven und negativen Ladungsschwerpunkten in den hier untersuchten Exciplexen geht auch aus den Dipolmomenten hervor. Während MATAGA u. Mitarb. für LI ($n = 3$) einen Wert von $\mu_C = 15$ D angeben, wurde von uns nach der gleichen Methode und unter Annahme des gleichen Komplexvolumens ($a = 5,5 \text{ \AA}$) für das isomere XLII-2 ein Wert von nur 12,2 D bestimmt (vgl. Tab. 60). Donor-Substituenten wie die Methoxygruppe in XLII-3 erhöhen μ_C andererseits durch Delokalisierung der positiven Ladung ($\mu_C = 13,5$ D).

Die nach Lichtabsorption durch den Donor- oder den Akzeptorteil des Moleküls in Lösungsmitteln geringer Polarität ablaufenden Prozesse sind im Schema (237) wiedergegeben. Primär werden die lokal angeregten Zustände $^1A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$ bzw. $A-(CH_2)_3-^1D^{\ddagger}$ erreicht. Ausgehend von $^1A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$, das hier die niedrigere Anregungsenergie besitzt, konkurrieren die Fluoreszenz und die intramolekulare Exciplexbildung miteinander. Sowohl die stark unterschiedlichen Fluoreszenzabklingzeiten von $^1A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$ ($\tau_A \approx 1,0$ ns) und $^1(A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D^{\ddagger})$ ($\tau_C \approx 100$ ns) als auch die Temperaturabhängig-

keit des Intensitätsverhältnisses I^C/I^A zeigen, daß zwischen beiden angeregten Zuständen kein Gleichgewicht existiert.

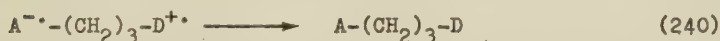
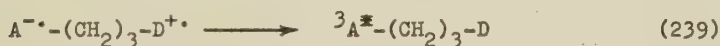
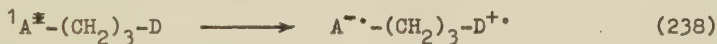


Der Übergang von $^1A^\ddagger-(CH_2)_3-D$ nach $^1(A^--(CH_2)_3-D^+)^\ddagger$ wird praktisch durch k_a kontrolliert, während die durch k_d charakterisierte Rückreaktion keine Rolle spielt. Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen ΔH_d kann nur grob abgeschätzt werden. Nimmt man für die Repulsionsenergie im Grundzustand ΔE_{rep} den gegenüber den intermolekularen Exciplexen mit aromatischen Aminen [536] erhöhten Wert von 7 kcal/mol an, so erhält man z.B. für XLII-2 ($h \cdot \nu_{oo}^A = 72,5$ kcal/mol; $h \cdot \nu_C^{max} = 56,8$ kcal/mol) einen Wert von $\Delta H_d = 8,7$ kcal/mol. Da die Exciplexdissoziation somit aus energetischer Sicht durchaus beobachtbar sein sollte, muß angenommen werden; daß auch dieser Prozeß relativ langsam abläuft.

Bei der Anregung im Absorptionsbereich des Amins ($h \cdot \nu_D$) wird das gleiche Spektrum erhalten, wie bei primärer Anregung des Anthracenteils ($h \cdot \nu_A$). Das kann in Anbetracht der langsamen Exciplexbildung und Dissoziation nur durch eine sehr schnelle Energieübertagung von $A-(CH_2)_3-^1D^\ddagger$ nach $^1A^\ddagger-(CH_2)_3-D$ erklärt werden, die offenbar im Gegensatz zum Exciplex keine besonderen Anforderungen an die sterische Orientierung beider Molekülteile stellt. Auf diese praktisch quantitative Löschung des energiereichen lokal angeregten Zustandes durch intramolekularen Energietransfer ist auch das Fluoreszenzverhalten von 1-(9-Carbazyl)-3-(9-anthryl)-propan XLIII-3 zurückzuführen (Abb. 85). Ähnliche Eigenschaften

wurden z.B. auch von SCHNEPP und LEVY an 1-(α -Naphthyl)- ω -(9-anthryl)-alkanen gefunden [574]. Das Fehlen einer zusätzlichen langwelligen Emission bei XLIII-3 zeigt, daß Carbazol infolge seiner geringen Donorfähigkeit ($E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{D}) = +1,15 \text{ V}$) nicht zur Bildung von Exciplexen mit Anthracen befähigt ist. Ein gemischtes Excimeres ist ebenfalls unwahrscheinlich, da die hierfür notwendige Kopplung zwischen den angeregten Singulettzuständen des Anthracens und des Carbazols wegen der relativ großen Energiedifferenz ($h \cdot \nu_{\text{D}}^{\text{oo}} - h \cdot \nu_{\text{A}}^{\text{oo}} = 0,40 \text{ eV}$, vgl. Abb. 85) nur in sehr geringem Maße erfolgen kann.

Mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels tritt die intramolekulare Löschung in den Vordergrund. Diese Reaktion kann in Anlehnung an entsprechende intermolekulare Vorgänge [418, 554-556] durch (238) bis (240) formuliert werden.



Das zwitterionische Diradikal $\text{A}^{\bullet-}-(\text{CH}_2)_3\text{-D}^{+\bullet}$ wird durch das polare Lösungsmittel stärker stabilisiert als der Exciplex. Daß die Fluoreszenz von $^1\text{A}^{\#}-(\text{CH}_2)_3\text{-D}$ trotzdem in Acetonitril noch mit (238) konkurrieren kann, läßt vermuten, daß der intramolekulare Elektronentransfer zu $\text{A}^{\bullet-}-(\text{CH}_2)_3\text{-D}^{+\bullet}$ in einem gewissen Grade von der gegenseitigen Orientierung der Molekülteile A und D abhängt.

c) Elektrochemische Lumineszenz von 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivaten

Die sehr geringe Intensität der Monomerenbande und das Fehlen jeglicher Exciplexemission im Fluoreszenzspektrum der 1-Amino-3-(9anthryl)-propan-Derivate in Acetonitril zeigt, daß die für ECL-Messungen bevorzugten stark polaren Lösungsmittel hier nicht geeignet sind. Andererseits ist der Stromtransport durch die Lösung nur möglich, wenn das Leitsalz in dem gewählten Solvens in ausreichendem Maße löslich ist und in Ionen dissoziiert. Als Kompromiß zwischen diesen einander widersprechenden Anforderungen wurde in Anlehnung an ähnliche Untersuchungen von BARD u. Mitarb. [69,70,72] eine Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat in Tetra-

hydrofuran ($\epsilon = 7,4$) als Leitelektrolyt gewählt. Der Einfluß des Leitsalzes auf das Fluoreszenzspektrum ist in Abb. 90 für 1-(N-p-Tolyl-N-methyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 dargestellt.

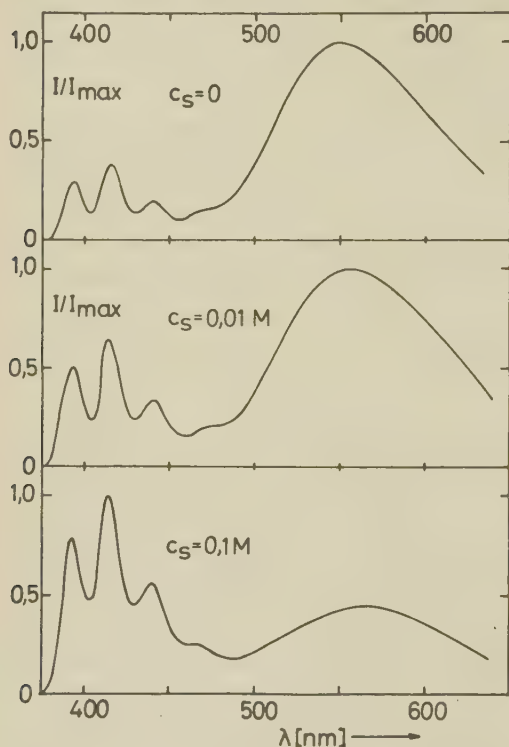


Abb. 90

Fluoreszenzspektrum von 1-(N-p-Tolyl-N-methyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan in Tetrahydrofuran in Abhängigkeit von der Konzentration c_s an Tetra-n-butylammonium-perchlorat.

Neben der bei der Messung beobachteten deutlichen Abnahme der Gesamtintensität verschiebt sich mit zunehmender Elektrolytkonzentration das Intensitätsverhältnis beider Banden stark zugunsten der Monomerenemission. Dieses zeigt übereinstimmend mit den von KESZTHELYI, BARD u. Mitarb. am System 9,10-Dimethylantracen/Trip-tolylamin gefundenen Ergebnissen [69], daß die Lumineszenzausbeute der hier untersuchten Verbindungen durch das bei der elektrochemischen Anregung notwendige Tetrabutylammoniumsalz stark vermindert wird. Bei den N-p-Anisyl-Verbindungen XLII-3, XLII-5, XLII-7 und XLII-10 ist dieser Einfluß bereits in 0,01 M $N(C_4H_9)_4ClO_4$ /THF so groß, daß keine Komplexfluoreszenz nachweisbar ist.

Bei Anwendung der Zweielektrodenanordnung und der 0,1 molaren Leitelektrolytlösung wurde mit Ausnahme der eben genannten Anisyl-Derivate für alle untersuchten 1-Amino-3-(9-anthryl)-propane XLII bei Konzentrationen zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l eine schwache, im abgedunkelten Raum jedoch noch gut sichtbare, gelbgrüne bis gelbe ECL beobachtet. Infolge der verminderten Leitfähigkeit liegt die minimale zur Lumineszenzanregung notwendige 20 Hz Rechteckspannung hierbei mit Werten um 5 V weit über der Differenz zwischen den anodischen und kathodischen Halbstufenpotentialen (2,7 bis 2,8 V, vgl. Tab. 43, Abschnitt IV/4). Bei Verminderung der Frequenz sinkt die Mindestspannung weiter ab und erreicht bei 1 Hz mit 2,9 V annähernd den geforderten Wert. Diese Abhängigkeit ist dadurch bedingt, daß bei niedrigerer Frequenz die Belastung durch den für die Umladung der Doppelschicht benötigten Kapazitätsstrom und damit die erforderliche Überspannung $i \cdot R$ sinkt.

Die Verfolgung der Potentialabhängigkeit der ECL mit Hilfe der im Abschnitt V/2 beschriebenen Dreielektrodenteknik, die auf 50 Hz ausgelegt war, war in diesem hochohmigen System nicht möglich. Die hohe Stabilität der Radikalanionen, die abgesehen von den dimerisierenden Substanzen XLII-1 und XLII-9 für alle Verbindungen im Abschnitt IV/4 nachgewiesen wurde, sowie die Ergebnisse der Versuche mit der Zweielektrodenteknik (s.o.) können jedoch als hinreichender Beweis dafür gewertet werden, daß im Spannungsbereich des Lumineszenzbeginns die Emission eine Folge der alternierenden einelektronischen Oxydation und Reduktion von XLII ist.

Eine Verringerung der Konzentration an $N(C_4H_9)_4ClO_4$ auf 0,01 M sollte entsprechend Abb. 90 ein Zunahme der ECL-Intensität zur Folge haben. Das damit verbundene erneute Anwachsen des Ohmschen Widerstandes erhöht jedoch die Anregungsspannung über die maximale Ausgangsamplitude der verwendeten Rechteckspannungsquelle (9 V) hinaus. Daher wurden diese Versuche mit Hilfe eines Netztransformators (50 Hz-Sinusspannung) durchgeführt. Die untere Grenze für die Lumineszenzanregung lag hier zwischen 35 und 60 V. Eine Steigerung der Emissionsintensität konnte nicht nachgewiesen werden. Offenbar wird der Einfluß der verringerten Salzkonzentration durch die Nachteile der sinusförmigen Anregungsimpulse wieder aufgewogen.

Um auch für N-p-Anisyllderivate XLII-3, XLII-5, XLII-7 und XLII-10

elektrochemische Lumineszenz nachzuweisen, war eine weitere Polaritätsverminderung des Mediums notwendig. Versuche in reinem Diäthyläther blieben erfolglos, da sich das Tetrabutylammoniumperchlorat in diesem Lösungsmittel praktisch nicht löste. Daher wurde eine 0,01 M Lösung von $N(C_4H_9)_4ClO_4$ in einem 1:1 THF/Diäthyläther - Gemisch verwendet. Unter diesen Bedingungen konnten bei Sinusspannungen zwischen 90 und 250 V auch die Anisylverbindungen zur ECL angeregt werden.

Die Aufnahme der ECL-Spektren erfolgte unter den für die jeweilige Verbindung optimalen Anregungsbedingungen. Wegen der vergleichsweise geringen Emissionsintensitäten konnten sie nur bei relativ großen Spaltbreiten ($\Delta\lambda = 20$ nm) aufgenommen werden. Die zeitliche Konstanz der Emission war hingegen mit Ausnahme der dimerisierenden Verbindungen XLII-1 und XLII-9 innerhalb der Meßzeit gewährleistet. Das ECL-Spektrum von 1-(N-p-Tolyl-N-methyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 ist in Abb. 91 dem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen Fluoreszenzspektrum gegenübergestellt.

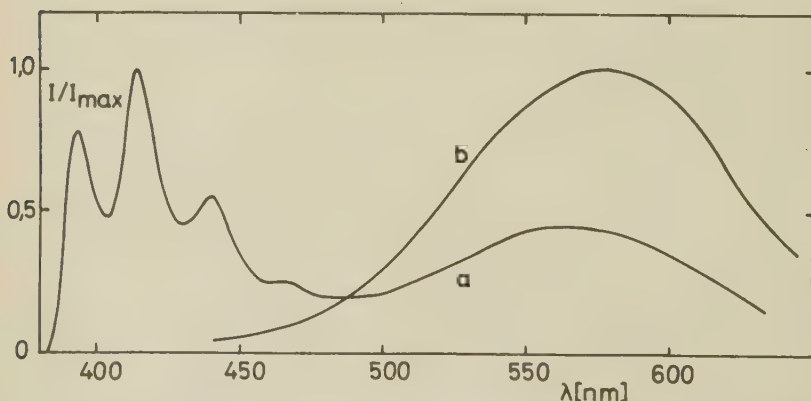


Abb. 91 Fluoreszenzspektrum (Kurve a) und ECL-Spektrum (Kurve b, c = $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, Anregung 6,5 V, 20 Hz Rechteckspannung) von 1-(N-p-Tolyl-N-methyl-amino)-3-(9-anthryl)-propan XLII-2 in 0,1 M $N(C_4H_9)_4ClO_4/THF$.

Während das Fluoreszenzspektrum neben der Exciplexbande bei 565 nm auch die Anthracenemission aufweist, besteht das ECL-Spektrum lediglich aus einer breiten Bande, deren Maximum ($\lambda_{max} = 575$ nm) annähernd mit dem der Exciplexemission übereinstimmt. Die geringe

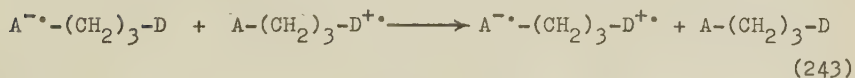
langwellige Verschiebung kann auf die größere Spaltbreite bei der Messung der ECL-Emission zurückgeführt werden, da in diesem Wellenlängenbereich die Empfindlichkeit des Photomultipliers stark abfällt. Analog wurde auch für vier weitere Verbindungen im ECL-Spektrum lediglich die Exciplexbande nachgewiesen, während die strukturierte Anthracenbande in keinem Fall auftrat. Die Ergebnisse sind in Tabelle 62 zusammengestellt.

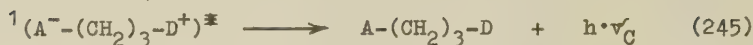
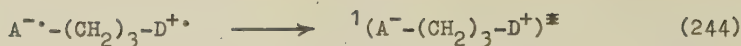
Tabelle 62 Maxima der ECL-Emission und der Exciplexbande in den Fluoreszenzspektren für einige 1-(N-Methylamino)-3-(9-anthryl)-propan-Derivate. Leitsalz S : $N(C_4H_9)_4ClO_4$.

Verbindung Nr.	R ²	R ³	Meßbedingungen a)	$\lambda_{\max}$ [nm]	
				ECL	Fluoreszenz
XLII-2	CH ₃	H	C _S =0,1 M in THF, c=5·10 ⁻³ M U _R =7,1 V; 20 Hz	575	565
XLII-4	C ₆ H ₅	H	c _S =0,1 M in THF, c=2,3·10 ⁻³ U _R =6,5 V; 20 Hz	560	545
XLII-5	CH ₃ O	CH ₃	c _S =0,01 M in THF:Äther = 1:1, c=3,8·10 ⁻³ M, U _S = 250 V/50 Hz	570	b)
XLII-7	CH ₃ O	C ₆ H ₅	c _S =0,01 M in THF:Äther = 1:1, c=2,5·10 ⁻³ M, U _S = 250 V/50 Hz	570	b)
XLII-8	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	c _S =0,1 M in THF, c=2,1·10 ⁻³ U _R =4,8 V / 20 Hz	560	545

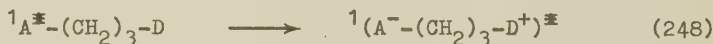
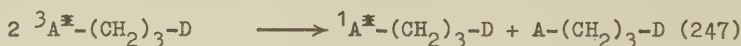
a) U_R = Rechteckspannung; U_S = Sinusspannung. b) in dem verwendeten Lösungsmittel nicht gemessen.

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse muß als ECL-Mechanismus dieser Verbindungsgruppe die Reaktionsfolge (241) bis (245) angenommen werden.

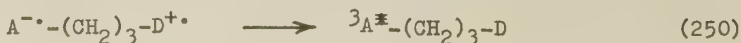




Die Radikationen $A-(CH_2)_3-D^{+\cdot}$ und $A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D$ reagieren unter Elektronenaustausch zum solvatisierten zwitterionischen Diradikal $A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D^{+\cdot}$, das im Gleichgewicht mit dem Exciplex steht. Eine unmittelbare Bildung von $A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D^{+\cdot}$ durch Reduktion von $A-(CH_2)_3-D^{+\cdot}$ bzw. Oxydation von $A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D$ an der Metallelektrode ist auch bei Verwendung ausreichender Überspannungen unwahrscheinlich, da hier gleichzeitig das entgegengesetzt geladene Ion entladen wird. Auch würde der Exciplex in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektrode mit hoher Geschwindigkeit deaktiviert [95, 139]. Die homogene Bildung des Exciplexes aus den Radikationen ohne den zwischengelagerten Elektronentransfer (243) würde voraussetzen, daß die "Sandwichstruktur" bereits in einem der Radikationen vorgebildet ist. Dieses ist jedoch zumindestens für die Radikalkationen nicht der Fall, wie die Untersuchungen zu den Absorptionsspektren von $A-(CH_2)_3-D^{+\cdot}$ ergaben (vgl. Abschnitt IV/4). Mit (243) sollte statt dessen der Übergang zum Triplettzustand ${}^3A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$ (246) und die intermolekulare Exciplexbildung konkurrieren.



Obwohl die intermolekulare Exciplexbildung (249) nach den bisher möglichen experimentellen Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden kann, sollte sie gegenüber den sterisch weniger anspruchsvollen Elektronentransferprozessen (243) und (246) nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzen. Die zum Triplettzustand ${}^3A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$ führende Reaktion (246) sowie die Triplettbildung aus dem Diradikal $A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D^{+\cdot}$ (250) sollten hingegen eine wesentliche Ursache für die geringe Intensität der ECL darstellen.



Die innerhalb der experimentellen Grenzen dieser Untersuchungen ausschließlich nachweisbare langwellige Emissionsbande (Abb. 91, Kurve b) beweist, daß der Exciplex hier bevorzugt durch Radikationenrekombination entsteht. Im Falle des Triplett-Weges (Reaktionen 246 bis 248) sollte das ECL-Spektrum mit dem der Fluoreszenz (Kurve a) identisch sein. Offensichtlich verläuft der Triplett-Mechanismus für diese Verbindungen sehr ineffektiv. Das ECL-Spektrum bestätigt darüberhinaus den bereits aus den Fluoreszenzuntersuchungen (s.o.) hervorgehenden Befund, daß der Übergang des Exciplexes in $^1A^{\ddagger}-(CH_2)_3-D$ für diese Verbindungen praktisch nicht stattfindet.

Wenn auch die ursprünglich erwarteten hohen Emissionsintensitäten bei der ECL der 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate nicht bestätigt werden konnten, so ergänzen die Ergebnisse dieser noch nicht abgeschlossenen Versuche doch die Erkenntnisse über die Eigenschaften intramolekularer Donor-Akzeptor-Systeme.

8. Einflüsse irreversibler elektrochemischer Prozesse auf die ECL von N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen, Triarylaminen und Carbazolen

In den bisherigen Abschnitten wurde der Einfluß irreversibler elektrochemischer Prozesse auf die ECL durch die Wahl geeigneter Verbindungen in gemischten Systemen weitgehend eingeschränkt. In einigen Fällen wurde eine Verminderung der ECL-Intensität beobachtet, die sich jedoch nicht auf die spektrale Zusammensetzung der Lumineszenz auswirkte. Abweichend hiervon ergaben sich bei N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen, Triarylaminen und z.T. auch bei den Carbazolen Unterschiede zwischen den Spektren der Fluoreszenz und der elektrochemischen Lumineszenz. Obwohl die zugrunde liegenden elektroorganischen Reaktionen bisher nicht vollständig aufgeklärt werden konnten, soll auf eine Darlegung dieser Ergebnisse nicht verzichtet werden, da sie ein eindrucksvolles Bild von der Komplexität der Vorgänge bei der ECL-Anregung mit Rechteckspannung an Platinelektroden vermitteln.

a) Auswirkungen der anodischen Dimerisierung von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin auf das ECL-Verhalten

Ausgangspunkt der umfangreichen Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen stellte die beträcht-

liche bathochrome Verschiebung des ECL-Spektrums von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin I-1 im Vergleich zur Fluoreszenz dar, die auf die anodische Dimerisierung dieser Verbindung zurückzuführen ist (vgl. Abschnitt III, Abb. 14). Die Versuche wurden zunächst ohne Zusatz einer Radikalanionen-bildenden Komponente in Dimethylformamid vorgenommen. Die für I-1 gefundene Potentialabhängigkeit der relativen ECL-Intensität ist in Abb. 92 der voltammetrischen Kurve gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen dem Oxydationspotential und dem Beginn der Emission im positiven Potentialbereich (Kurven c und e) beweist, daß die Radikalkationen dieser Verbindung unmittelbar oder mittelbar an der zur Lumineszenz führenden Reaktion teilnehmen.

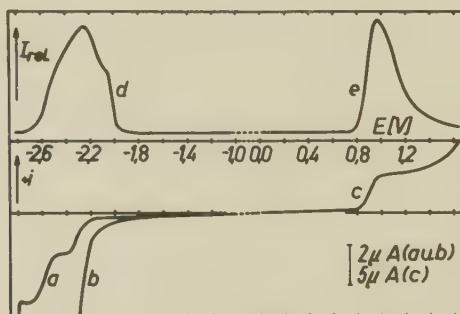
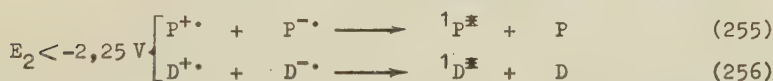
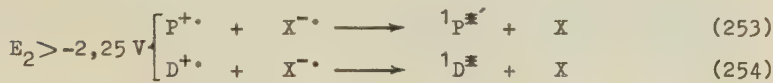
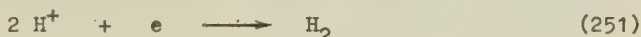


Abb. 92 Voltammogramme und Potentialabhängigkeit der ECL-Intensität von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin in 0,2 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Dimethylformamid. Kurve a: Polarogramm an der Tropfelektrode ($c = 3,78 \cdot 10^{-4}$ mol/l); Kurven b u. c: Strom-Spannungskurven an der rotierenden Scheibenelektrode im kathodischen Bereich ($c = 3,78 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und im anodischen Bereich ($c = 5,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l); Kurven d u. e: Potentialabhängigkeit der ECL-Intensität im kathodischen Bereich ($E_1 = +1,00$ V) und im anodischen Bereich ($E_1 = -2,10$ V, $C = 4,15 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Im negativen Potentialbereich wird hingegen schon bei -2,0 V, also 0,3 V unterhalb des Halbstufenpotentials ($E_{1/2} = -2,34$ V) eine beträchtliche Lichtintensität beobachtet (Abb. 92, Kurven a und d). Da die Radikalanionen des Triphenylpyrazolins oder des Dimeren jedoch erst bei negativeren Potentialen als -2,25 V merklich zur Lumineszenz beitragen können, kommen als Reaktionspartner für die Ladungsübertragungsreaktion mit den Radikalkationen nur Produkte

der am Platin unterhalb -2,0 V ablaufenden Reduktion von Bestandteilen der elektrochemischen Grundlösung in Frage. Wenn man nämlich die Strom-Spannungskurve im katodischen Bereich an einer rotierenden Platin-Scheibenelektrode aufnimmt, so wird unterhalb -2,0 V ein starker Grundstrom gemessen, der die Reduktionsstufen des Pyrazolinderivates völlig überdeckt, und dessen Stärke vom Trocknungsgrad des Dimethylformamids abhängig ist. Offenbar ist diese Abweichung vom Verhalten an der Quecksilbertropfelektrode durch das Fehlen der hohen Überspannung in Bezug auf die Wasserstoffabscheidung oder andere Vorgänge bedingt.

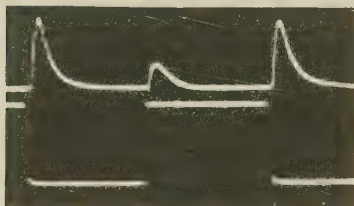


P = 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin, D = 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl-(1)]-biphenyl

Diese Annahme wird auch durch die Phasenabhängigkeit der Emission bestätigt (Abb. 93a und b), die durch gleichzeitige Darstellung der Intensität (obere Kurve) und des Potentials (untere Kurve) als Funktion der Zeit auf einem Zweikanaloszillographen verfolgt werden konnte. Stellt man die Potentialbegrenzungen der Rechteckimpulse auf $E_1 = +1,0 \text{ V}$ und $E_2 = -2,05 \text{ V}$ (Abb. 93a), so wird eine Emission nur in der negativen Phase beobachtet. Offenbar besitzen die bei diesem Potential am Platin entstehenden Reduktionsprodukte $\text{X}^{\cdot-}$ eine so kurze Lebensdauer, daß sie nur unmittelbar nach ihrer Bildung mit den aus dem vorherigen anodischen Prozeß in der Elektrodenumgebung vorhandenen Radikalkationen reagieren, während sie in der anodischen Phase infolge anderer, schnell ablaufender Reaktionen nicht mehr für die Ladungsübertragung zur Verfügung stehen. Änderung des negativen Potentials auf $E_2 = -2,30 \text{ V}$ (Abb. 93b) führt durch Teilnahme der etwas stabileren Radikalanionen $\text{P}^{\cdot-}$ oder $\text{D}^{\cdot-}$ der Pyrazolinderivate I-1 und II-1 auch in der positiven Phase zur Lichtemission. Während somit die kurze Dauer der ECL von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin eindeutig auf die Irrever-



a



b

Abb. 93

Zeitabhängigkeit des Elektrodenpotentials (untere Kurven) und der ECL-Intensität (obere Kurven) für 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin ($c = 4,14 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in 0,2 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$.
 a) $E_1 = +1,0$ V, $E_2 = -2,05$ V
 b) $E_1 = +1,0$ V, $E_2 = -2,30$ V

sibilität der Kathodenvorgänge zurückzuführen ist, ist der eingangs erwähnte Farbunterschied zwischen Fluoreszenz und elektrochemischer Lumineszenz eine Folge der oben beschriebenen anodischen Dimerisierung.

Das Emissionsspektrum wird in erheblichem Maße durch die Meßbedingungen beeinflusst. Hohe Konzentration des Monomeren in der Lösung und niedrige Rührgeschwindigkeit begünstigen eine Anreicherung des Dimerisierungsproduktes in der Diffusionsschicht der Elektrode und damit dessen Emission bei $\lambda_{\max} = 522$ nm. Verringerung der Konzentration hat hingegen eine Erniedrigung der Dimerisierungsgeschwindigkeit und damit einen größeren Anteil an Monomerenemission bei $\lambda_{\max} = 460$ nm zur Folge. Zunahme der Rührgeschwindigkeit bewirkt durch Erhöhung des Stoffaustausches an der Elektrode ebenfalls eine Abnahme der Dimerenkonzentration in der Elektrodenumgebung und damit eine Blauverschiebung der Emissionsfarbe. Diese Einflüsse sind jedoch durch die Überlagerung der irreversiblen kathodischen und anodischen Prozesse mit den etwas schwankenden Konvektionsbedingungen (Magnetrührer, vgl. Abb. 60) nur qualitativ erkennbar.

Um die irreversiblen kathodischen Vorgänge auszuschließen, wurden die weiteren Messungen unter Zusatz von p-Cyanobenzophenon,

N-p-Tolyl-phthalimid, 7,8,10-Triphenylfluoranthen, Fluoranthen, POPOP, Pyren und Chrysen durchgeführt, die zu stabilen Radikalanionen reduziert werden können und deren Singulett- und Triplettenergien höher als die von I-1 und II-1 sind (vgl. Abschnitt V/3 und V/6). Bei Anregungsspannungen, die etwas größer als die Differenz der Halbstufenpotentiale der Komponenten waren, konnten so zeitlich weitgehend konstante Lumineszenzintensitäten erzielt werden, die die Aufnahme der Spektren auch in ungerührter Lösung erlaubten. Die bei einer Anregungsfrequenz von 100 Hz und einer Konzentration der Komponenten von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l für drei Systeme unter diesen Bedingungen erhaltenen ECL-Spektren sind in Abb. 94 wiedergegeben.

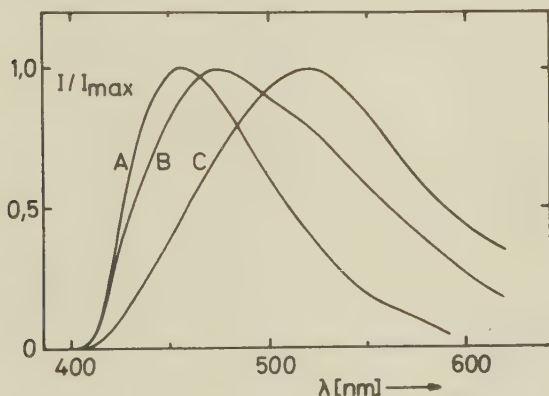


Abb. 94

ECL-Spektren von gemischten Systemen mit 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin ($c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /DMF. Anregungsfrequenz 100 Hz.
2. Komponente: N-p-Tolyl-phthalimid (A, $E_{1/2} = -1,40$ V), POPOP (B, $E_{1/2} = -1,76$ V) bzw. Pyren (C, $E_{1/2} = -2,09$ V).

Während mit N-p-Tolylphthalimid und p-Cyanobenzophenon, deren Reduktionshalbstufenpotentiale zwischen -1,40 und -1,60 V liegen, zum überwiegenden Teil Monomerenemission erhalten wird (Abb. 94, Spektrum A), tritt bei Verwendung von POPOP (Spektrum B), Fluoranthen und 7,8,10-Triphenylfluoranthen ($E_{1/2}^{red} = -1,74$ V bis -1,76 V) eine gemischte Emission auf. Mit Pyren (Spektrum C) und Chrysen, die zwischen -2,09 und -2,25 V reduziert werden, emittiert hingegen überwiegend das Dimere. Im Übergangsgebiet liegt ein erheblicher Einfluß der Anregungsfrequenz vor, wie Abb. 95 für das System 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin/Fluoranthen zeigt. Mit zunehmender Frequenz wird das Lumineszenzmaximum bathochrom verschoben.

Der Einfluß des kathodischen Halbstufenpotentials der zweiten

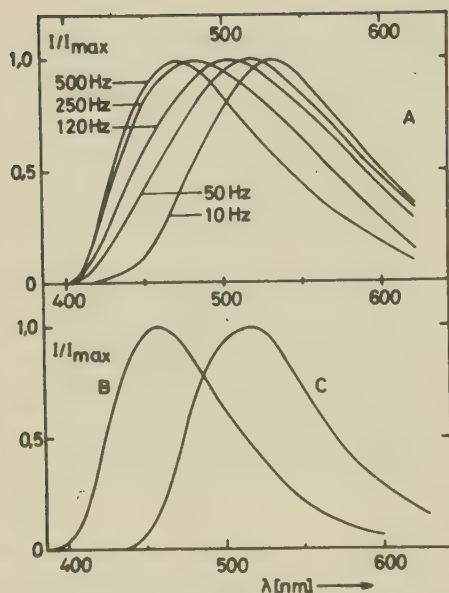


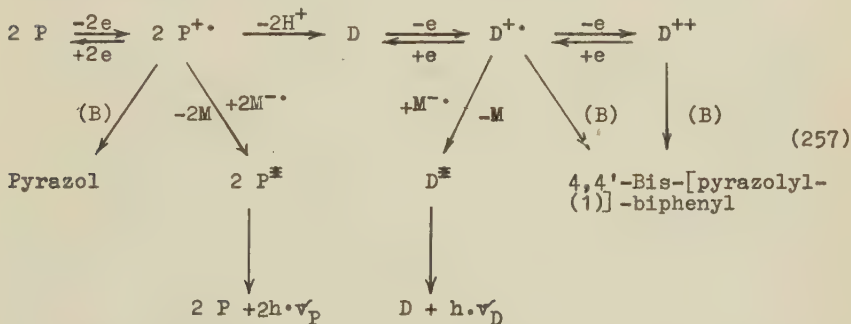
Abb. 95

ECL-Spektren des Systems 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin/Fluoranthen (A, $c = 1,05 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1,07 \cdot 10^{-3}$ mol/l) in $0,1$ M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz sowie Fluoreszenzspektren von 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin (B, $c = 3,14 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und von 4,4'-Bis-[3,5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolinyl(1)]-biphenyl (C, $c = 2,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in DMF.

Komponente auf das ECL-Spektrum ist überraschend. Da solche Effekte nicht auftreten, wenn die para-Stellung der N-Phenylgruppe substituiert ist (vgl. Abschnitte V/3 und V/6), ist die in Abb. 94 und 95 ersichtliche spektrale Verschiebung eindeutig eine Folge der anodischen Dimerisierung. Als Erklärung für die Wirkung der kathodischen Eigenschaften der zweiten Komponente auf die Lumineszenz des monomeren bzw. dimeren Pyrazolins bietet sich zunächst ein Übergang vom Triplett- zum Singulett-Mechanismus mit negativer werdendem $E_{1/2}^{red}$ an, wobei allerdings eine größere Empfindlichkeit des Dimeren-Triplettzustandes gegen Löschprozesse vorausgesetzt werden müßte. Ein Vergleich mit den in Abschnitt V/6 beschriebenen Systemen ergibt jedoch, daß dieser Wechsel des ECL-Mechanismus erst bei $E_{1/2}^{red} = -2,1$ V zu erwarten ist (vgl. Tab. 58).

Als Ursache für die spektralen Erscheinungen ist daher vielmehr eine Beeinflussung des Konzentrationsverhältnisses von P und D durch basische Nebenprodukte B des Kathodenprozesses anzusehen, die an der Platinelektrode durch Reduktion von Wasser oder anderen Verunreinigungen in um so stärkerem Maße gebildet werden, je

negativer das Potential ist. Diese basischen Produkte bewirken eine Deprotonierung der Radikalkationen $P^{\bullet+}$ und $D^{\bullet+}$, die über weitere Reaktionsschritte zu den entsprechenden Pyrazolen führt (vgl. Abschnitt III/5 u. III/6), und die für $P^{\bullet+}$ wesentlich schneller abläuft als für $D^{\bullet+}$.



Bei niedriger Basenkonzentration ($E_{1/2}^{\text{red}}(M) > -1,7 \text{ V}$) und hoher Anregungsfrequenz dominiert die homogene Ladungsübertragung zwischen $P^{\bullet+}$ und $M^{\bullet-}$ über die konkurrierende Dimerisierung und Pyrazolbildung. Bei negativerem Potential ($E_{1/2}^{\text{red}}(M) < -1,7 \text{ V}$) und niedrigerer Frequenz überwiegt hingegen die Bildung des nicht lumineszierenden Pyrazols. Die in geringerem Ausmaß entstehenden Radikalkationen $D^{\bullet+}$ sind weniger empfindlich gegen Basen, so daß $D^{\bullet+}$ bei längerer ECL-Anregung in der Diffusionsschicht eine höhere Konzentration als $P^{\bullet+}$ besitzt.

Letztlich könnten die Meßergebnisse in einfacher Weise dadurch erklärt werden, daß die Dimerisierung von $P^{\bullet+}$ durch die basischen Kathodenprodukte beschleunigt wird. Die kinetischen Untersuchungen zur Dimerisierung (Abschnitt III/2) zeigten jedoch, daß die Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Basenzusatz nicht erhöht wird.

Der hohe Anteil an Monomerenemission in den ECL-Spektren mit N-p-Tolyl-phthalimid und p-Cyanobenzophenon (vgl. Abb. 94 A) weist darauf hin, daß die Dimerisierung in Dimethylformamid langsamer verläuft als in Acetonitril. Analoge ECL-Versuche in Acetonitril waren durch die geringe Löslichkeit des Dimeren erschwert, das im Gegensatz zur Gleichstromelektrolyse bei der Rechteckspannungsanregung an der Elektrodenoberfläche auskristallisiert und zu starken Schwankungen der Emissionsintensität führt. Aus dem bei

$c = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /Acetonitril aufgenommenen ECL-Spektrum des Systems 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazolin/N-p-Tolylphthalimid geht jedoch eindeutig hervor, daß bereits bei einer Anregungsfrequenz von 250 Hz fast ausschließlich das Dimere emittiert.

b) Elektrochemische Lumineszenz substituierter und kondensierter Carbazolderivate

Auf die in der Literatur beschriebenen Komplikationen bei der Anregung der elektrochemischen Lumineszenz des unsubstituierten Carbazols durch kathodische Reduktion [56,85,86] oder Rechteckspannungen [42] wurde bereits im Abschnitt IV/1 hingewiesen. Anstelle der im UV gelegenen Carbazolfluoreszenz wurden langwellige ECL-Maxima bei 420, 450 u. 470 nm [85,86] bzw. 570 nm [42] gefunden. Die zugrunde liegenden irreversiblen Vorgänge sind ungeklärt. Durch gezielte Substitution bzw. Kondensation konnten die anodischen Eigenschaften für eine Reihe von Carbazolderivaten den ECL-Bedingungen besser angepaßt werden (vgl. Abschnitt IV/1). Einige Angaben zu den in diesem Zusammenhang ebenfalls interessierenden kathodischen und spektroskopischen Eigenschaften der Verbindungen sind aus Tabelle 63 ersichtlich.

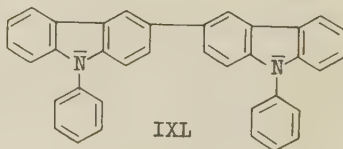
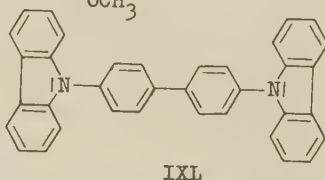
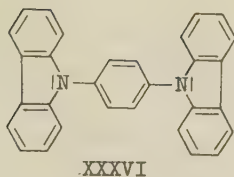
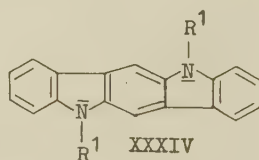
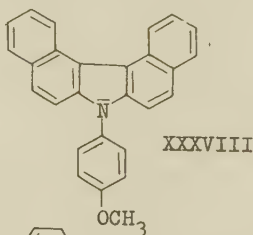
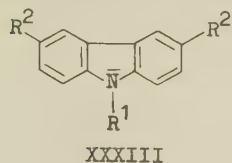


Tabelle 63 Halbstufenpotentiale der voltammetrischen Oxydation in Acetonitril und der polarographischen Reduktion in Dimethylformamid sowie Maxima der Absorptions- und der Fluoreszenzspektren in Cyclohexan für einige Derivate des Carbazols.

Verbindung Nr.	R ¹	R ²	E _{1/2} [V](GKE) anod. kath.	Absorption λ _{max} [nm]	Fluoreszenz λ _{max} [nm]
XXXIII-1	C ₆ H ₅	H	+1,26 -2,65	241,282,287, 293,330,340	344, 360, 378(S)
XXXIII-2	p-F-C ₆ H ₄	F	+1,38 -	239,249,254, 287,293,299, 343,357	363, 382
XXXIII-4	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	OCH ₃	+0,91 -2,62	300,305,312, 354,371	369, 404
XXXIII-6	p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	+1,18 -2,42	260,296,....	366, 386
XXXIII-9	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	+1,23 -2,67	255,282,287, 293,319,341	349, 365
XXXIII-10	C ₃ H ₇	H	+1,18 -2,72	261,263,283, 289,294,321 330,344	346, 361, 381(S)
XXXIII-11	H	H	+1,19 -2,74	233,246,255 292,332	335, 350, 366(S)
XXXIII-12	H	C ₆ H ₅	+1,17 -2,55	251,257,388, 334,338	361, 377
XXXIII-13	H	Cl	+1,43 -2,38	251,263,290, 295,300,334, 349	342, 367
XXXIII-14	H	Br	+1,43 -2,15	251,252,295, 302,334,346	377,402
XXXVIII	-	-	+1,11 -2,32	243,280,306, 349,366	377, 394 415(S)
XXXIV-1	CH ₃	-	+0,77 -2,42	263,273,287, 333,347,379, 401	404, 426, 434(S)
XXXIV-2	C ₆ H ₅	-	+0,92 -2,37	262,273,286, 330,344,372, 392	396, 416, 441(S)
XXXVI	-	-	+1,20 -2,68	282,287,293, 309,326,340	359, 375
XL	-	-	+1,20 -2,65	282,288,293, 327,340	345, 360
IXL	-	-	+0,98 -2,63	352,339,304 339,352	383, 400

Die kathodischen Halbstufenpotentiale sind mit Werten zwischen -2,37 V und -2,74 V erheblich negativer als die analog gebauter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe gleicher Elektronenzahl [51,577,578]. So wurde unter den gleichen Bedingungen für Anthracen -1,95 V (Carbazol: -2,74 V), für Dibenzo[a,j]anthracen -1,57 V (N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol: -2,32 V) und für Pentaacen -0,86 V (N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazol: -2,42 V) angegeben. Aus diesem Vergleich geht deutlich die geringere Neigung der π -Überschuß-Heteroaromaten zur Aufnahme von Elektronen hervor. N-Aryl- bzw. N-Alkylgruppen besitzen wie bei der Oxydation nur einen geringfügigen Einfluß. Die in der Reihe der untersuchten Verbindungen positivsten $E_{1/2}^{\text{red}}$ -Werte von 3,6-Dichlorcarbazol (-2,38 V) und 3,6-Dibromcarbazol (-2,15 V) weisen auch hier auf eine reduktive Enthalogenisierung hin.

Absorptions-, Fluoreszenz- und auch Phosphoreszenzspektren von Carbazol sowie von einer Reihe N-substituierter und Benzo- bzw. Naphtho-kondensierter Carbazole wurden mehrfach beschrieben [566-568,579-593]. Es wurden im allgemeinen gut strukturierte Banden gemessen, die jedoch erheblich kürzerwellig sind als die der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe. In die Reihe dieser Verbindungen ordnen sich auch die 3,6-disubstituierten und 3,6,9-trisubstituierten Carbazole XXXIII sowie das N-p-Anisyl-dibenzo[c,g]carbazol XXXVIII ein, deren Spektren bisher nicht beschrieben wurden. Tabelle 67 zeigt das anhand der λ_{max} -Werte der längstwelligen Absorptionsbande und der dazu symmetrischen Fluoreszenz. Während 3- und 6-ständig Gruppen die Banden in der für sie charakteristischen Weise mehr oder weniger stark bathochrom verschieben, spielt die N-Arylgruppe infolge ihrer starken Verdrillung nur eine untergeordnete Rolle. Die Dimerisierung von N-Phenylcarbazol verschiebt die Absorptions- und Fluoreszenzbande um ca 40 nm zu längeren Wellen (Verb. IXL). Fast vollständig im sichtbaren Bereich liegt die Fluoreszenz der Indolo[3,2-b]carbazole XXXIV-1 und XXXIV-2, wie Abb. 96, Kurve b für das N,N'-Dimethylderivat zeigt.

Die vergleichenden Versuche mit Hilfe der Zweielektrodenanordnung in 0,1 M $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{DMF}$ -Lösung ergaben, daß außer 3,6-Dibromcarbazol alle Verbindungen der Tabelle 63 zur elektrochemischen Lumineszenz angeregt werden können. Die minimalen Anregungsspannungen lagen zwischen 3,4 und 4,0 V und stimmten annähernd mit $\Delta E_{1/2}$ überein, obwohl die Redoxprozesse der Carbazolderivate

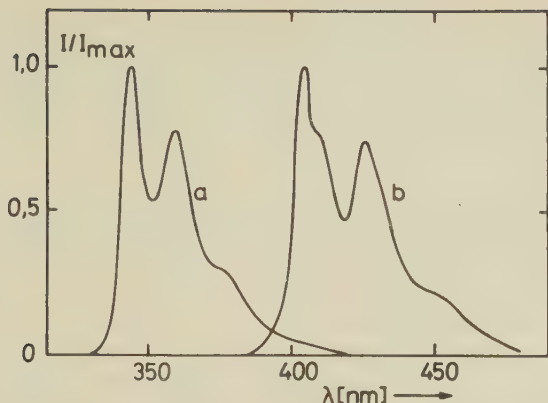


Abb. 96

Fluoreszenzspektren (unkorr.) von N-Phenylcarbazol (Kurve a, $c = 4,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazol ($c = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) in Cyclohexan.

häufig schon im Bereich der Lösungsmittelzerersetzung liegen. Die Intensitäten waren zum Teil jedoch so schwach, daß sie auch im dunklen Raum kaum mit dem Auge wahrgenommen werden konnten. Daher wurden für eine gründliche Untersuchung nur die Verbindungen herangezogen, die bedingt durch die höhere Stabilität der Radikalkationen eine gute Lumineszenzintensität aufweisen (vgl. Tab. 64).

Durch Verfolgung der Potentialabhängigkeit der ECL wurde für N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazol nachgewiesen, daß die Emission als Folge der Anoden- und der Kathodenreaktion dieser Substanz bei +0,77 V bzw. -2,42 V entsteht. Das ECL-Spektrum ist abgesehen von der geringen Reabsorption im kurzwelligen Bereich mit dem Fluoreszenzspektrum identisch. Dieser Befund sowie der Vergleich der aus den Spektren ermittelten Singulettenergie mit $\Delta E_{1/2}$ (3,19 V) weisen darauf hin, daß die ECL des N,N'-Dimethyl-indolo[3,2-b]carbazols nach einem Singulett-Mechanismus entsteht.

Die direkte Bildung des ersten angeregten Singulettzustandes ist nach Tabelle 64 auch für die übrigen Verbindungen möglich, da $\Delta E_{1/2}$ in allen Fällen um 0,14 bis 0,30 eV größer ist, als E_S . Die ECL ist hier jedoch erheblich längerwellig als die Fluoreszenz. Da bei den niedrigen Konzentrationen ($2,1 \cdot 10^{-4}$ bis $7,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l) Excimerenbildung ausgeschlossen werden kann, ist dieses nur durch eine irreversible Umwandlung der Carbazole erklärbar. In Anbetracht der hohen Stabilität der Radikalkationen (vgl. Abschnitt IV/1) sind solche irreversiblen Reaktionen nur bei der kathodischen Reduktion oder als Folge einer gegenseitigen Beein-

Tabelle 64 Differenz $\Delta E_{1/2}$ zwischen den Halbstufenpotentialen der voltammetrischen Oxydation und der polarographischen Reduktion, minimale zur ECL-Anregung notwendige Rechteckspannungen $U_{\min}$, Maxima der Fluoreszenz- und ECL-Spektren in $0,1 \text{ M N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{ClO}_4/\text{DMF}$ sowie Singulett- und Triplettenergien einiger Carbazol-derivate.

Verbindung	$\Delta E_{1/2}$ [V]	$U_{\min}$ [V]	E_S [eV]	$E_T^a)$ [eV]	$\lambda_{\max}$ ECL	[nm] Fluoresz.
Carbazol	3,93	4,0	3,72	3,03	c)	
3,6-Diphenylcarbazol	3,72	3,9	3,44	-	478	379, 389
N-Phenylcarbazol	3,91	3,7	3,61	3,02	c)	
N-p-Biphenyl-3,6-diphenyl-carbazol	3,60	3,7	3,44	-	532	373, 391
N-p-Fluorphenyl-3,6-difluorcarbazol		3,6	3,49	-	d)	
N-p-Anisyl-dibenzo-[c,g]carbazol	3,43	3,4	3,29	3,43 ^{b)}	473	380, 396
N,N'-Diphenyl-3,3'-dicarbazyl	3,61	3,6	3,40	-		
N,N'-Dimethyl-indolo-[3,2-b]carbazol	3,19	3,6	3,08	-	421, 434, 458(S)	410, 432, 458(S)

a) Die E_T -Werte wurden aus [581,584] entnommen. b) E_T -Wert der entsprechenden N-Phenylverbindung [584]. c) Zugerlinge Intensität zur Spektrenmessung. d) Zu geringe Lumineszenzdauer zur Spektrenmessung.

flussung der Kathoden- und Anodenreaktion denkbar, wie sie bei den Pyrazolinen (s.o.) gefunden wurde. Eine detaillierte Aufklärung der Vorgänge und eine Identifizierung der emittierenden Spezies war im Rahmen dieser Untersuchungen nicht möglich.

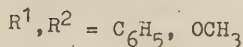
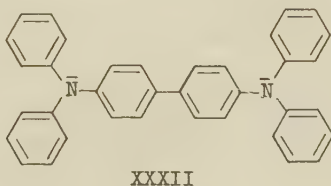
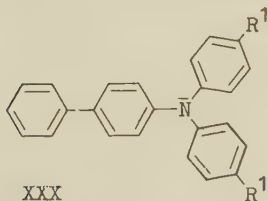
Die Carbazole, die stabile Radikalkationen bilden, können mit Erfolg auch in gemischten ECL-Systemen eingesetzt werden. Entsprechende Versuche wurden mit Rubren, Rubicen, 9,10-Diphenylantracen, Perylen, 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthren, 7,8,10-Triphenylfluoranthren, Chrysen und Benzophenon durchgeführt. Die Ergebnisse unterscheiden sich kaum von denen der Messungen an Kohlenwasserstoff/Amin - Systemen (Abschnitt V/1 und V/2). Wegen der vergleichsweise hohen Triplettenergien der Carbazole (2,4 bis 3,0 eV, vgl. Tab.64) emittierte auch hier generell der Kohlenwasserstoff. Lediglich im System des N,N'-Dimethyl-indolo-

[3,2-b]carbazols mit Benzophenon ($E_T = 2,98\text{eV}$ [228]) war ausschließlich das Spektrum der Carbazolkomponente nachweisbar, das hier über dessen Triplettzustand und Triplett-Triplett-Anihilation zur Emission kommt.

c) Elektrochemische Lumineszenz von Triarylaminen

Triarylamine wurden in den bisherigen Abschnitten nur als zusätzliche Komponenten in gemischten ECL-Systemen mit geeigneten lumineszenzfähigen Partnern betrachtet. Daß die Amine bei solchen Triplett-Systemen im allgemeinen nicht emittieren, ist auf die hohe Triplettenergie dieser Verbindungen zurückzuführen, die z.B. für Triphenylamin 3,04 eV, für Tri-p-Tolylamin 2,96 eV, für Tri-p-anisylamin 2,83 eV oder für Tri-(p-dimethylaminophenyl)-amin 2,63 eV beträgt [120, 122, 123, 483] und damit weit über der für die meisten im sichtbaren Bereich fluoreszierenden Kohlenwasserstoffe liegt. Darüberhinaus besitzt die Mehrzahl der aromatischen Amine nur relativ geringe Fluoreszenzausbeuten (Literaturübersicht siehe [593]). Bei Erfüllung der Energiekriterien ist die Emission der Aminkomponente jedoch durchaus möglich, wie z.B. WELLER und ZACHARIASSE für die Reaktion des Biphenyls ($E_T = 3,01\text{ eV}$) mit den Radikalkationen von Tri-(p-dimethylaminophenyl)-amin oder von Tetramethyl-p-phenylendiamin ($E_T = 2,83\text{ eV}$) zeigten [122].

Die vergleichsweise hohe Fluoreszenzintensität der p-Biphenyl-substituierten Triarylamine wurde bereits im Abschnitt IV/1 als Ursache für die relativ große Photostabilität dieser Verbindungen angesehen. Sie veranlaßte uns, auch die elektrochemische Lumineszenz dieser Substanzen zu untersuchen.



Die Maxima der unstrukturierten Absorptions- und Fluoreszenzbanden einer Reihe von Triarylaminen, von zwei p-Phenylendiamin-De-

rivaten und von zwei Benzidinen sind für das Lösungsmittel Cyclohexan in Tabelle 65 wiedergegeben.

Tabelle 65 Absorptions- und Fluoreszenzmaxima einiger Triarylamine in Cyclohexan.

Verbindung	Absorption $\lambda_{\max}$ [nm] ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$)	Fluoreszenz $\lambda_{\max}$ [nm]
Triphenylamin	299(2,32)	355
Tri-p-fluorphenylamin	290(1,70)	375
Di-p-anisyl-phenyl-amin	287(2,04)	353
Tri-p-anisylamin	299(2,67)	-
Diphenyl-p-biphenylylamin	244(1,26), 331(2,52)	370, 382
Tri-p-biphenylylamin	248(3,71), 345(5,43)	383
Di-p-biphenylyl-p-anisylamin	246(2,06), 328(2,89) 346(3,06)	391
Di-p-anisyl-p-biphenylylamin	246(1,0), 310(2,05) 331(2,27)	395
N,N'-Dimethyl-N,N'-di-phenyl-p-phenylendiamin	249(1,40), 306(1,83)	390
N,N,N',N'-Tetraphenyl-p-phenylendiamin	313(3,20)	396
N,N'-Dimethyl-N,N'-di-phenyl-benzidin	251(1,23), 332(3,23)	377, 393
N,N,N',N'-Tetraphenyl-benzidin	307(3,0), 350(357)	390, 403

Neben der hohen STOKESschen Verschiebung bei allen Verbindungen fällt auf, daß die p-Biphenylylgruppen einen beträchtlichen bathochromen Effekt ausüben. Die p-Anisylgruppe wirkt schwach hypsochrom im Vergleich zu Phenyl. Sind jedoch außerdem p-Biphenylylgruppen im Molekül vorhanden, so wirkt der p-Anisyl-Substituent schwach bathochrom.

Die Ergebnisse der in der Zweielektrodenanordnung vorgenommenen ECL-Versuche sind in Tabelle 66 aufgeführt. Bei Überschreiten der minimalen Anregungsspannungen von 3,4 bis 3,6 V wurde eine bei gedämpftem Tageslicht gut sichtbare Emission beobachtet, deren Spektrum für die meisten Amine gut mit dem Fluoreszenzspektrum übereinstimmte. Geringe Abweichungen sind hier auf Reabsorption

zurückzuführen, da für diese Messungen noch die in Abb. 60 a dargestellte Zelle an Stelle der verbesserten Anordnung (Abb. 68) verwendet wurde.

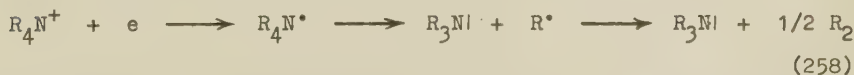
Tabelle 66 Anodische Halbstufenpotentiale, minimale ECL-Anregungsspannungen sowie ECL- und Fluoreszenzmaxima einiger Triarylamine in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$.

Verbindung	$E_{1/2}$ [V] (GKE)	U_{min} [V]	ECL	λ_{max} [nm] Fluoreszenz
Tri-p-anisylamin	+0,65	3,6	400	402
Di-p-anisyl-p-biphenyl-amin	+0,71	3,4	482	475
Di-p-biphenyl-p-anisyl-amin	+0,83	3,4	460	448
Tri-p-biphenylamin	+0,93	3,5	431, 535 ^{a)}	425
N,N,N',N'-Tetraphenylbenzidin	+0,59	3,5	417	410

a) vgl. Abb. 97.

Aus Versuchen mit Hilfe der potentiostatischen Meßanordnung geht hervor, daß der Lumineszenzbeginn im anodischen Bereich mit dem Oxydationspotential des jeweiligen Amins zusammenfällt. Die sehr stabilen Radikalkationen der p-substituierten Triphenylamine (Tab. 66) sind somit eindeutig am ECL-Prozeß beteiligt. Im negativen Potentialbereich liegt der Lumineszenzbeginn zwischen -2,6 und -2,8 V. Da die Triarylamine auch bei diesen Potentialen noch nicht reduziert werden, müssen als Reaktionspartner für die Amin-Radikalkationen elektrolytische Zersetzungsprodukte des Grundelektrolyten angesehen werden.

Bei der Reduktion von Tetraalkylammoniumsalzen in Acetonitril oder Dimethylformamid an Quecksilberkatoden wurden bei -2,7 bis -2,9 V (GKE) dunkel gefärbte Hg-haltige Feststoffe mit stark reduzierenden Eigenschaften erhalten, deren Struktur noch unklar ist [594-596]. Als sekundäre Produkte wurden Trialkylamine und Kohlenwasserstoffe nachgewiesen.



Zu ähnlichen Produkten führt der Kathodenprozeß an Blei- oder

Aluminiumkathoden, und es muß angenommen werden, daß der Leitelektrolyt auch am Platin nach einem solchen Mechanismus zersetzt wird. Wie bereits gezeigt wurde, wird dieser Vorgang jedoch von anderen schon bei positiverem Potential beginnenden Prozessen überlagert, so daß der eigentliche ECL-Partner (hier mit $X^{\cdot-}$ bezeichnet) nicht angegeben werden kann.

Ein abweichendes Verhalten wurde bei den ECL-Versuchen an Tri-p-biphenylylamin gefunden. Die ECL-Spektren dieser Verbindung sind in Abb. 97 (Kurven a bis c) dargestellt.

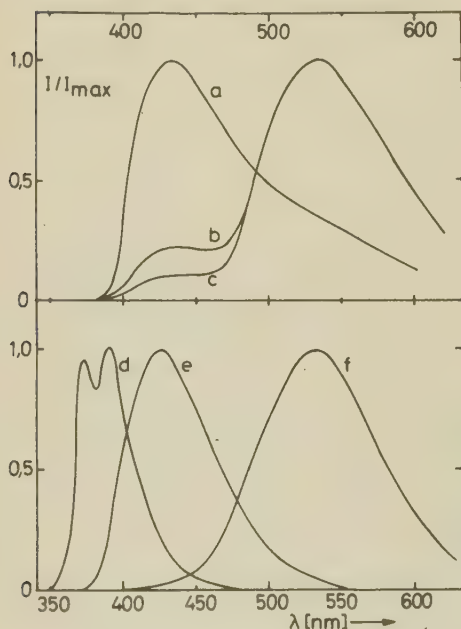


Abb. 97

ECL-Spektrum von Tri-p-biphenylylamin ($c = 7,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l) bei Anregung durch eine Rechteckspannung von 3,5 V (Kurve a) bzw. 3,8 V (Kurve b, 1 min nach Lumineszenzbeginn u. Kurve c, 10 min. nach Lumineszenzbeginn) sowie von 3,6-Diphenyl-N-p-biphenylyl-carbazol (Kurve f, $c = 2,1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) und Fluoreszenzspektren von 3,6-Diphenyl-N-p-biphenylyl-carbazol (Kurve d) und Tri-p-biphenylylamin (Kurve e) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$

Bei einer Anregungsspannung von 3,4 V wird das Emissionsspektrum (Kurve a) im wesentlichen durch die Aminbande bei 431 nm bestimmt, wie der Vergleich mit dem Fluoreszenzspektrum (Kurve e) beweist. Darüberhinaus tritt jedoch eine Intensitätserhöhung im langwelligen Bereich auf. Erhöht man die Spannung auf 3,8 V, so wird eine Abnahme der Aminbande (431 nm) zugunsten einer neuen intensiven Emission bei $\lambda_{max} = 535$ nm beobachtet (Abb. 97, Kurve b). Die

Intensität dieser zweiten Bande wächst während des Versuches weiter an und erst nach etwa 10 min stellt sich ein weitgehend konstantes Spektrum ein (Kurve c).

Diese Erscheinung ist mit einer beträchtlichen Zunahme der Gesamtintensität verbunden und kann auch visuell beobachtet werden.

Nach Einschalten der Rechteckspannung (3,8 V, 50 Hz) leuchten die Elektroden zunächst violett und nach kurzer Zeit tritt ein Farbwechsel nach grün auf. Nach Rühren der Lösung wiederholt sich dieser Vorgang.

Die Potentialabhängigkeit der ECL dieser Verbindung weist im positiven Bereich ebenfalls Besonderheiten auf (vgl. Abb. 98, Kurve B). Hält man das Potential in der negativen Rechteckimpulsphase bei -2,7 V konstant und steigert kontinuierlich das Potential der positiven Phase, so beginnt in Übereinstimmung mit dem Voltammogramm (Kurve A) die Lumineszenz bei +0,9 V. Hierbei tritt die violette Emission des Amins auf. Bei weiterer Positivierung des Potentials sinkt die Intensität ab.

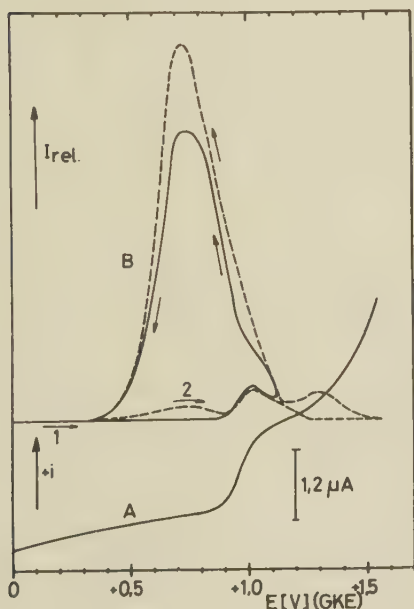


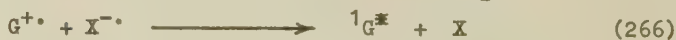
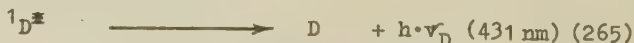
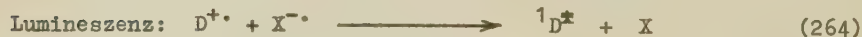
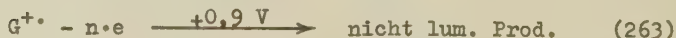
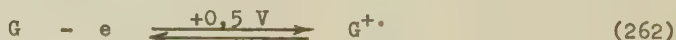
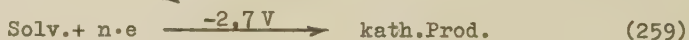
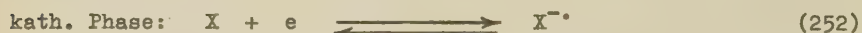
Abb. 98

Voltammogramme an der rotierenden Scheibenelektrode (A) und Abhängigkeit der ECL-Intensität vom Potential E_1 in der anodischen Rechteckimpulsphase (B, $E_2 = -2,7$ V) für Tri-p-bi-phenylamin ($c = 6 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4$ /DMF.

Kehrt man die Richtung der Potentialänderung um, so steigt bei etwa +0,9 V die Intensität unerwartet stark an, erreicht bei +0,73 V ein Maximum und sinkt bei ungefähr +0,4 V auf Null ab. Die Emissionsfarbe ist in diesem Bereich grün. In einem zweiten unmittelbar danach gemessenen Zyklus (gestrichelte Kurve) ist der Lumineszenzbeginn auf +0,4 V vorverschoben. In gemischten ECL-Systemen mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen (vgl. Abschnitte V/1 und V/2) wird dagegen eine völlig normale Abhängigkeit der ECL-Intensität vom Potential beobachtet.

Das grün emittierende Produkt sollte sich bei längerer ECL-Anregung in der Lösung anreichern und damit auch im Fluoreszenzspektrum nachweisbar sein. Eine 50 Hz-Rechteckspannungselektrolyse einer Lösung von 1,8 mg Tri-p-biphenylylamin in 10 ml 0,1 M $N(C_2H_5)_4ClO_4/DMF$ bei 3,8 V ergab jedoch auch nach zwei Stunden kein Produkt mit dieser langwelligen Fluoreszenz. Das Fluoreszenzspektrum der Lösung wies lediglich die Aminbande bei 431 nm auf.

Da im zyklischen Voltammogramm des Amins keine zusätzlichen Peaks bei +0,5 V zu beobachten sind, ist gesichert, daß auch bei dieser Verbindung eine wechselseitige Beeinflussung von Anoden- und Kathodenreaktion vorliegt. Das ECL-Verhalten läßt sich durch die Reaktionsfolge (252) und (259) bis (267) beschreiben.



Das Radikalkation $D^{+\cdot}$ des Amins reagiert mit Produkten der Kathodenreaktion zu der grün lumineszierenden Verbindung G, die nach

der Gestalt der Intensitäts-Potential-Kurve (Abb. 98, Kurve B) zwei Redoxstufen bei ungefähr +0,5 und +0,9 V besitzen muß. Während in der ersten Stufe (262) die Radikalkationen $G^{+•}$ entstehen, verläuft die zweite Stufe, die etwas unterhalb der des Amins (+0,93 V) liegt, irreversibel unter Bildung nicht lumineszieren-der Produkte. Die grüne ECL ist daher nur zwischen beiden Stufen (+0,5 bis +0,9 V) beobachtbar. Das Intensitätsverhältnis der beiden ECL-Banden hängt somit davon ab, in welchem Maße die für die Reaktion (261) benötigten Kathodenprodukte zur Verfügung stehen, d.h., wie groß die Anregungsspannung ist. Die Annahme der zweiten irreversiblen Stufe von G erklärt auch das Fehlen der bleibenden grünen Fluoreszenz beim ECL-Langzeitversuch.

Die Frage nach der Struktur von G konnte nicht geklärt werden. REYNOLD u.a. wiesen bei der anodischen Oxydation einiger Triarylamine die Bildung der entsprechenden Carbazole nach [446]. Das N-p-Biphenyl-3,6-diphenylcarbazol scheidet jedoch wegen seiner wesentlich kürzerwelligen Fluoreszenz (Abb. 97, Kurve d) und seines positiveren Oxydationspotentials aus. Das Spektrum der ECL dieses Carbazols (Kurve f) stimmt hingegen recht gut mit dem der langwelligen Komponente der Aminemission überein. Wegen der fehlenden Strukturierung der Banden kann diese Übereinstimmung jedoch nicht als schlüssiger Beweis für die Identität der emittierenden Spezies beider Moleküle gewertet werden. Auch spricht die viel geringere ECL-Intensität des Carbazolderivates gegen diese Annahme.

9. Zusammenhänge zwischen Struktur und elektrochemischer Lumineszenz - eine zusammenfassende Diskussion

Aus zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre geht hervor, daß Leuchterscheinungen bei Elektrodenprozessen keine Seltenheit sind. Eine helle und möglichst dauerhafte Emission setzt jedoch spezielle Eigenschaften des lumineszierenden Systems voraus und ist daher auf relativ wenige Verbindungen beschränkt. Der Einfluß der Struktur umfaßt hierbei alle Teilschritte der ECL-Reaktion.

a) Elektrochemische Vorgänge

Die heterogene Elektrodenreaktion, deren Aufgabe es ist, die ECL-Partner in reversiblen, möglichst diffusionsbegrenzten Oxydations-

oder Reduktionsvorgängen in stabile Radikationen zu überführen, hängt im gleichen Maße vom Reaktionsmedium, vom Elektrodenmaterial und vom chemischen Aufbau der Verbindungen ab. Einige prinzipielle Zusammenhänge zwischen Struktur und Stabilität von Radikationen wurden bereits im Abschnitt II/1 aufgezeigt. Sie treffen auch für die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zu. Aus thermodynamischer Sicht sind weiterhin die Redoxpotentiale bzw. die davon nur geringfügig abweichenden voltammetrischen Halbstufenpotentiale von Interesse. Elektronische und sterische Effekte werden hier durch HAMMETT- oder TAFT-Beziehungen beschrieben [597].

$$(E_{1/2})_R = (E_{1/2})_H + \rho_E \cdot \sigma_R \quad (268)$$

$$(E_{1/2})_R = (E_{1/2})_{CH_3} + \rho_E^* \cdot \sigma_R^* \quad (269)$$

Darüberhinaus können die Halbstufenpotentiale für die verschiedensten Strukturen und funktionellen Gruppen mit Hilfe der umfangreichen in der Literatur vorhandenen Daten (zusammenfassende Arbeiten siehe z.B. [51,186,187,191] fast in jedem Falle in guter Näherung abgeschätzt werden.

b) Umwandlung der elektrochemischen Energie in elektronische Anregungsenergie

Für die Bildung angeregter Zustände durch Elektronentransfer sind elektrochemische und spektroskopische Eigenschaften gleichermaßen verantwortlich. Die folgenden Betrachtungen an gemischten D/A-Systemen treffen auch auf einheitliche ECL-Systeme ($A = D$) zu, wobei die von den beiden Komponenten getragenen positiven Eigenschaften durch eine Verbindung erfüllt werden müssen. Für gemischte Systeme gelten zusätzlich die Bedingungen (222) und (223) (vgl. Abschnitt V/6).

$$E_{1/2}^{ox}(D) < E_{1/2}^{ox}(A) \quad (222)$$

$$E_{1/2}^{red}(D) < E_{1/2}^{red}(A) \quad (223)$$

Das in dieser Arbeit bereits mehrfach diskutierte thermodynamische Kriterium für den Elektronentransfer kann verallgemeinert in Gl. (270) ausgedrückt werden, wobei E^* die Energie des jeweils gebildeten angeregten Zustandes darstellt. Die Reaktion kann in den

angeregten Zustand führen, wenn $C_{A,D} \geq 0$ ist.

$$F \cdot [E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(A)] - T \cdot \Delta S - E^{\ddagger} = C_{A,D} \geq 0 \quad (270)$$

$$T \cdot \Delta S \approx 0,1 \text{ eV}$$

Für den Triplettmechanismus ($E^{\ddagger} = E_T$) ist diese Bedingung leicht erfüllbar, da die Triplettenergie $E_T(D)$ (bzw. $E_T(A)$) im allgemeinen so niedrig ist, daß leicht eine zweite Komponente A (bzw. D) gefunden werden kann, deren Halbstufenpotential zwischen den durch (270) und (223) (bzw. 222) gesetzten Grenzen liegt. Obwohl die Triplett-Bildung somit durch die von der Struktur abhängigen Halbstufenpotentiale und Triplettenergien nur wenig eingeschränkt wird (vgl. Abschnitte V/1 bis V/3), besitzen ECL-Mechanismen, bei denen der emittierende Zustand in einem Schritt erreicht wird, ein größeres Interesse.

Die direkte Erzeugung angeregter Singulettzustände in gemischten Systemen setzt als Kombination von (222) mit (270) voraus, daß auch das einheitliche ECL-System des emittierenden Partners D bzw. A prinzipiell zur Lumineszenz nach dem Singulett-Mechanismus befähigt ist.

$$F \cdot [E_{1/2}^{\text{ox}}(D) - E_{1/2}^{\text{red}}(D)] - T \cdot \Delta S - E_S(D) = C_{D,D} > 0 \quad (271)$$

$$F \cdot [E_{1/2}(A) - E_{1/2}^{\text{red}}(A)] - T \cdot \Delta S - E_S(A) = C_{A,A} > 0 \quad (272)$$

Diese Bedingung ist jedoch in der Mehrzahl der Fälle nicht erfüllt. Die Konstante $C_{D,D}$ bzw. $C_{A,A}$ hängt erheblich vom Aufbau des jeweiligen Moleküls ab. So ergeben sich unter Berücksichtigung von $T \cdot \Delta S = 0,1 \text{ eV}$ z.B. für Cyaninfarbstoffe Werte zwischen $-0,90$ und $-0,60 \text{ eV}$ [348,398], für alternierende Kohlenwasserstoffe $-0,56$ bis $+0,08 \text{ eV}$ [63,385,386], für Porphyrine und deren Metallkomplexe $-0,28$ bis $+0,01 \text{ eV}$ [599] sowie für einige Heterozyklen $+0,10 \text{ eV}$ [600]. Die N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline stellen mit $C_{D,D} \approx +0,35 \text{ eV}$ sehr günstige ECL-Partner dar (vgl. Abschnitt III/9).

Eine kritische Analyse solcher Beziehungen zwischen spektroskopischen und elektrochemischen Größen wurde von PEOVER vorgenommen [386]. Sie beruhen auf folgenden vereinfachten Annahmen:

$$E_S = I - EA \quad (273)$$

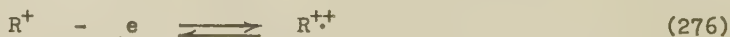
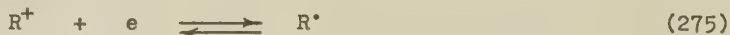
$$E_{\text{O}}^{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{O}}^{\text{red}}(\text{D}) = I - EA + \delta_{\text{D}^-}(\text{s}) + \delta_{\text{D}^+}(\text{s}) \quad (274)$$

I = Ionisierungsenergie; EA = Elektronenaffinität; $\delta_{\text{D}^+}(\text{s})$ bzw. $\delta_{\text{D}^-}(\text{s})$ sind die Differenzen zwischen den Solvatationsenthalpien der Radikationen $\text{D}^{+\cdot}$ bzw. $\text{D}^{-\cdot}$ und des neutralen Moleküls D .

Gl.(273) setzt jedoch die irrige Annahme voraus, daß die Lage des höchsten besetzten und des niedrigsten unbesetzten Orbitals unabhängig von der Anzahl der Elektronen in diesen Orbitalen ist. Weiterhin bleibt die veränderte Solvatation der angeregten Zustände unberücksichtigt.

Die Größe C setzt sich somit aus mehreren Gliedern zusammen, die alle in verschiedenartiger Weise von der Struktur abhängen und sich nur innerhalb einer Gruppe ähnlicher Verbindungen zu einer Konstanten addieren. Den größten Anteil erbringt hierbei die Solvatation mit $\delta_{\text{D}^-}(\text{s}) + \delta_{\text{D}^+}(\text{s})$, das zum Beispiel für einige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Acetonitril $3,57 \pm 0,1$ eV beträgt [386]. Obwohl nur wenige Meßwerte über Solvatationsenthalpien von Radikationen bekannt sind, so zeigen diese doch deutlich, daß ihr Beitrag zu C um so größer ist, je kleiner das Radikalion ist und je mehr die Ladung in ihm lokalisiert ist. Radikalanionen von aromatischen Carbonylverbindungen besitzen z.B. mit $\delta_{\text{A}^-}(\text{s}) = 2,07$ bis $2,49$ eV wesentlich höhere Werte als die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ($\delta_{\text{A}^-}(\text{s}) = 1,50$ bis $1,77$ eV).

Stark fluoreszierende Farbsalze sollten unter diesen Gesichtspunkten besonders günstige Voraussetzungen für einen Singulett-Mechanismus besitzen.



Das Ion R^+ ist sowohl im elektronischen Grundzustand als auch im Anregungszustand stärker solvatisiert als das neutrale Radikal $\text{R}^{\cdot}$, während die Änderung der Solvatationsenthalpie beim Übergang von R^+ nach $\text{R}^{+\cdot}$ kaum größer als bei der Bildung von Radikalkationen aus neutralen Molekülen sein sollte. Die somit höhere Stabilität der Produkte von Reaktion (277) im Vergleich zum Elektro-

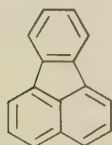
nentransfer zwischen zwei Radikalionen läßt somit positive Werte von C erwarten. Die Beispiele der Cyaninfarbstoffe ($C = -0,90$ bis $-0,60$ eV) und des von uns untersuchten 2,4,6-Tri-*p*-anisylpyryliumperchlorates ($E_{1/2}^{\text{red}} = -0,62$ V; $E_{1/2}^{\text{ox}} = +1,85$ V; $E_S = 2,5$ eV d.h. $C = -0,13$ eV) widersprechen jedoch völlig dieser Erwartung und zeigen nochmals den komplexen Charakter der Zusammenhänge zwischen elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften. Darüberhinaus verläuft bei ionischen Verbindungen meistens nur einer der beiden notwendigen Redoxvorgänge (275 oder 276 bei Kationen) reversibel und im experimentell gut zugänglichen Potentialbereich.

Günstige Voraussetzungen für die Erfüllung des Energiekriteriums (270) sollten bestehen, wenn der angeregte Zustand durch intramolekulare Veränderungen oder intermolekulare Wechselwirkungen eine Stabilisierung erfährt. Solche Vorgänge werden an einer besonders großen langwelligen Verschiebung des Fluoreszenzspektrums gegenüber der Absorption und an dem Fehlen der Spiegelsymmetrie beider Spektren erkannt. Eine empirische Korrelation zwischen Kernkonformation und verschiedenen Fluoreszenz- und Absorptionscharakteristiken aromatischer Verbindungen wurde von BERLMAN beschrieben [601]. Danach ist eine große STOKESsche Verschiebung in unpolaren Lösungsmitteln auf Unterschiede bezüglich der Planarität des Moleküls zurückzuführen, wobei sowohl eine Einebnung als auch eine starke Abweichung von der ebenen Struktur im angeregten Zustand möglich ist. So wird das von anderen Kohlenwasserstoffen abweichende spektroskopische Verhalten des Fluoranthens (strukturiertes Absorptionsspektrum, unstrukturiertes Fluoreszenzspektrum, STOKES-Verschiebung $3970 \text{ cm}^{-1} = 0,49$ eV [602]) auf eine Winkelung des angeregten Zustandes zurückgeführt [601]. Eine ähnliche Ursache gibt KESZTHELYI für die besondere Eignung von Thianthren (Absorptionsmaximum 250 nm, Fluoreszenzmaximum 434 nm [603]) für gemischte Singulett-Systeme an [39,64].

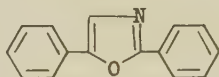
Von besonderem Interesse sind Verbindungen vom Polyphenyltyp, deren einfachster Vertreter das Biphenyl ist. Während im Grundzustand die Arylgruppen gegeneinander um ca 30° verdrillt sind, erfolgt im angeregten Zustand eine Einebnung, die neben der bathochromen Verschiebung der Emissionsbande auch eine Zunahme der Fluoreszenzausbeute zur Folge hat. Zu diesem Typ gehört auch eine Reihe von 3,5-Diaryl-substituierten 1,3-Oxazolen und 1,3,4-Oxa-

diazolen, die als effektive Szintillationsfarbstoffe bekannt sind und eine STOKESsche Verschiebung von 2260 bis 3350 cm^{-1} aufweisen [575].

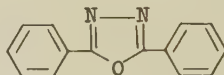
STOKESsche Verschiebung einiger Verbindungen in Cyclohexan:



F; 3970 cm^{-1}



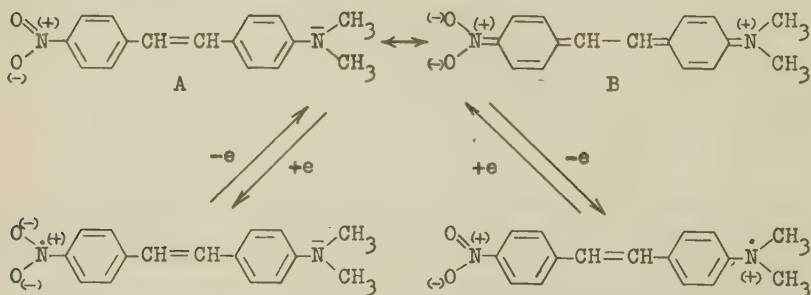
PPO; 2850 cm^{-1}



PPD; 3350 cm^{-1}

Obwohl diese Effekte mit 0,3 bis 0,5 eV relativ klein sind, kann die durch sie bewirkte Erniedrigung von E_S für den Wechsel vom Triplett- zum Singulettmechanismus entscheidend sein. Da die Dauer des Elektronenüberganges von $A^{-\bullet}$ nach $D^{+\bullet}$ jedoch viel kürzer ist, als die Umordnungszeit der Atome, ist es erforderlich, daß die im angeregten Zustand bevorzugte Konformation bereits in den Radikationen bzw. in dem als Übergangszustand des Elektronentransfers angenommenen solvatisierten Radikationenpaar eine hohe Wahrscheinlichkeit besitzt.

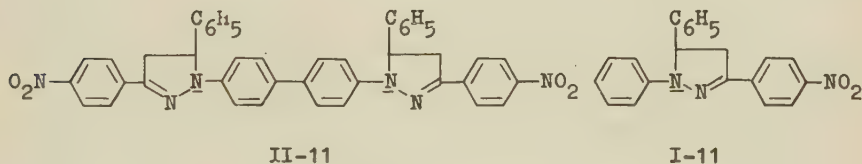
Eine beträchtliche STOKESsche Verschiebung kann auch durch eine hohe Polarität des angeregten Zustandes bedingt sein. Ein typisches Beispiel hierfür ist das 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben, dessen rote Fluoreszenz ($\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$ in o-Dichlorbenzol [498]) das wesentlich kürzerwellige Absorptionsspektrum ($\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ in o-Dichlorbenzol [604]) nicht mehr schneidet.



Durch die gleichzeitige Anwesenheit der als Donor fungierenden Dimethylaminogruppe und der als Akzeptor wirkenden Nitrogruppe ist die Lichtabsorption im Bereich der längstwelligsten Bande mit

• einer beträchtlichen Elektronenverschiebung von der Dimethylamino- zur Nitrogruppe verbunden (Charge-transfer-Bande). Der erste angeregte Singulettzustand kann daher annähernd durch die mesomere Grenzstruktur B beschrieben werden, wie auch aus der erheblichen Erhöhung des Dipolmomentes von 8 D im Grundzustand auf 32 D im angeregten Zustand hervorgeht [604].

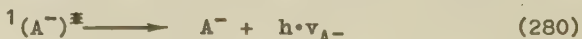
Verbindungen dieses Typs besitzen aus elektrochemischer Sicht für die ECL besonders gute Voraussetzungen, da sie sowohl zur Bildung von Radikalanionen als auch von Radikalkationen geeignete Strukturelemente aufweisen und da die Stabilisierung des angeregten Zustandes in den für die ECL bevorzugten polaren Lösungsmitteln besonders groß ist. Nachteilig wirkt sich jedoch die Abnahme der Fluoreszenzintensität mit wachsender Polarität des Mediums aus, und zwar um so mehr, je polarer der angeregte Zustand ist. So konnte z.B. 4,4'-Bis-[3-p-nitrophenyl-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolinyll-(1)]-biphenyl II-11 im Gegensatz zur entsprechenden nicht nitrierten Verbindung II-1 weder in Dimethylformamid noch in Tetrahydrofuran zur ECL angeregt werden, da für diese Substanz in beiden Lösungsmitteln keine Fluoreszenz nachweisbar war (vgl. Abschnitt III/9).



Das entsprechende Monomere I-11 fluoresziert in THF nur noch schwach. In diesem Solvens ist die Stabilisierung des angeregten CT-Zustandes jedoch noch nicht stark genug, so daß sich bei Anwendung des thermodynamischen Kriteriums (270) eine Konstante C von -0,07 anstelle des für andere Pyrazoline gefundenen Wertes +0,35 eV ergibt (vgl. Abschnitt III/9, Tab. 33). Die günstigen Voraussetzungen von angeregten Zuständen mit CT-Charakter lassen sich somit nur bis zu einem optimalen Ausmaß für die ECL ausnutzen, das etwa bei den 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazolinen erreicht wird (Abschnitt V/6). Weitere Erhöhung des Dipolmomentes im angeregten Zustand durch Einführung stark positivierender oder negativierender Gruppen wie z.B. im 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben oder in den Nitro-substituierten Pyrazolinen I-11 und II-11 verbessert

die ECL-Eigenschaften nicht. Die hohe Lokalisierung der positiven oder negativen Ladung in den Radikationen solcher Verbindungen bewirkt, daß diese Teilchen durch das Lösungsmittel stärker stabilisiert werden als der angeregte Zustand, wodurch neben der Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute auch die Konstante C sinkt.

Als reversible intermolekulare Prozesse, die die Energie des angeregten Zustandes vermindern und sich damit günstig für die ECL auswirken können, sind Protonierung- oder Deprotonierungsvorgänge sowie Komplexbildung denkbar. Protonenübertragungsprozesse im angeregten Zustand wurden vor allem in gepuffertem wäßrigen Milieu untersucht (zusammenfassende Übersichten siehe z.B. [228,606]). Sie beruhen auf Verschiebungen der pK-Werte acider oder basischer Gruppen im angeregten Zustand, die als Folge der mit der Anregung verbundenen Änderung der Elektronenverteilung auftreten. Solche Reaktionen sind prinzipiell auch in aprotischen Lösungsmitteln möglich. Ihre Anwendung in einem gemischten ECL-System könnte darin bestehen, daß ein schwach saurer Radikalanionenbildner AH in einem Solvens mit abgestimmten Protonenakzeptoreigenschaften eingesetzt wird (Reaktionsfolge 278 bis 281).

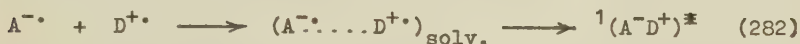


Der positive Effekt für den ECL-Mechanismus hängt davon ab, wie weit das Proton im solvatisierten Ionenpaar als dem Übergangszustand der Reaktion bereits auf das Solvens übertragen wurde.



Ein solcher ECL-Zyklus wurde bisher nicht beschrieben. Seine Realisierung dürfte auch sehr große Schwierigkeiten bereiten, da die meisten Radikalkationen $\text{D}^{\cdot+}$ in schwach basischen Lösungsmitteln instabil sind, und da das Anion A^- , das auch im Grundzustand mit AH im Gleichgewicht steht, häufig leichter oxydiert wird als D.

Die Bildung von Molekülkomplexen im angeregten Zustand stellt dagegen nach wie vor eine der günstigsten ECL-Varianten dar, weil hier die Reaktion zwischen den Radikationen unmittelbar mit der Stabilisierung des angeregten Zustandes verbunden ist. Auf die Besonderheiten solcher ECL-Prozesse und den Einfluß der Struktur auf die Exciplexbildung wurde bereits in den Abschnitten II/6 und V/7 eingegangen.



Die in polaren Lösungsmitteln allgemein gefundene geringe Bildungswahrscheinlichkeit der Exciplexe ist beim jetzigen Stand der Untersuchungen der wesentliche Nachteil dieses Mechanismus, Er könnte überwunden werden, wenn es gelingt, Systeme zu finden, deren Bindungsfestigkeit im angeregten Molekülkomplex durch Excitonen-Wechselwirkung zusätzlich erhöht wird. Solche Systeme sollten nach der Gleichung von REHM und WELLER (Abb. 82 u. 83, Abschnitt V/7) dem Bindungszustand nach zwischen gemischten Excimeren und Exciplexen einzuordnen sein. Erste Fortschritte in dieser Hinsicht scheinen SU MOON PARK und BARD in ihrer neuesten Arbeit erzielt zu haben [576]. Für eine Reihe von gemischten ECL-Systemen mit Triarylaminen als Donatoren und aromatischen Carboxylverbindungen oder Kohlenwasserstoffen als Akzeptoren beobachteten sie auch in Acetonitril eine helle Exciplexemission. Die Differenz zwischen den Halbstufenpotentialen von A und D liegt für diese Systeme um 0,47 bis 0,91 eV über der Energie des Emissionsmaximums, woraus die höhere Exciplexbildungstendenz im Vergleich zu den von WELLER und ZACHARIASSE untersuchten Systemen (0,15 eV) verständlich wird.

Neben den bisher diskutierten thermodynamischen Kriterien der ECL beeinflußt die Struktur der Komponenten A und D sicher auch die Kinetik des Elektronentransfers. Weder der Stand der Theorie, die von MARCUS [139,218], HOYTINK [135,136] und neuerdings auch von VAN DUYN und FISCHER [141] bearbeitet wurde, noch die bisherigen experimentellen Ergebnisse gestatten jedoch über den im Abschnitt II/3 behandelten Zusammenhang zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ und der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 der Elektronenübertragung hinaus, die Auswirkungen einer strukturellen Veränderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit abzuschätzen.

zen. Desgleichen bedarf der von JUNG und SAUER abgeleitete Einfluß der Orbitalsymmetrie der Reaktanden [144], der in relativ einfacher Weise Vorhersagen über den Ablauf der ECL-Reaktion ermöglichen könnte, noch eines eindeutigen experimentellen Beweises.

Der am intensivsten untersuchte Typ der Elektronentransferlumineszenz verläuft unter Beteiligung von zwei entgegengesetzt geladenen Radikationen. Im Abschnitt V/5 wurde jedoch gezeigt, daß auch ungeladenen Radikale als Reaktanden geeignet sind. Dieses führt zu der Schlußfolgerung, daß für die Erzeugung angeregter Zustände nicht der Ionencharakter der Reaktanden, sondern nur ihr Redoxpotential entscheidend ist.

Andererseits wurde bisher in keinem Falle eine elektrochemische Lumineszenz nachgewiesen, wenn eines der beiden Reaktionsprodukte radikalischen oder radikalionischen Charakter besaß. Zwar sind Radikationen auch in kondensierten Phasen nicht generell lumineszenzunfähig, wie z. B. die Quartett-Doublett-Phosphoreszenz des Decacyclen-Radikalanions bei 77°K beweist [606], jedoch wurde ihre Fluoreszenz bei Raumtemperatur bisher nicht nachgewiesen. Statt dessen stellen sie, wie auch neutrale Radikale, effektive Quencher für angeregte Zustände dar [63,201,202,607,608]. Diese Löschwirkung tritt auch dann auf, wenn die niedrigste Doublett-Anregungsenergie E_D des Radikals höher als die Anregungsenergie (E_T oder E_S) des zu löschenden Moleküls ist. So werden z.B. Anthracen-Tripletts ($E_T = 1,82$ eV) nahezu diffusionskontrolliert durch N.N.N',N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin-Radikalkationen ($E_D = 2,05$ eV) deaktiviert [202].

Bei Elektronenübertragungsreaktionen, bei denen eines der beiden Produkte ein Radikal oder ein Radikalion ist, ist somit unabhängig von der relativen Lage der Energieniveaus keine Lumineszenz zu erwarten, da der Quencher hier in unmittelbarer Nähe des angeregten Moleküls gebildet wird. Die unter Beteiligung verschiedener Oxydationsstufen organischer Verbindungen A und D bzw. Radikale $R^\bullet$ denkbaren Elektronentransferprozesse sind unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte in Tabelle 67 in prinzipiell lumineszenzfähige und nicht lumineszierende Reaktionen unterteilt.

Das gemeinsame Merkmal aller in der Tabelle als lumineszenzfähig gekennzeichneten Reaktionen ist, daß sie ausschließlich zu "closed shell"-Produkten führen. Man sieht, daß nur drei der auf-

Tabelle 67 Mögliche homogene Elektronentransferprozesse unter Beteiligung verschiedener Oxydationsstufen organischer Verbindungen A und D bzw. Radikale R[•] und ihre Eignung zur Erzeugung angeregter Zustände.
L = prinzipiell lumineszenzfähig; NL = nicht lumineszenzfähig.

Reaktion a)				Lumineszenz- fähigkeit	Literatur b)
(a)	A	+	D ⁺⁺ → A ⁺ + D ⁺	NL	-
(b)	A ^{-•}	+	D ⁺ → A + D	L	s.Abschnitt II
(c)	A ^{-•}	+	D ⁺⁺ → A + D ⁺	NL	Abschnitt V/2
(d)	A ^{-•}	+	R [•] → A + R ⁻	L	[7,108,129,176]
(e)	A ^{-•}	+	D ⁺ → A ^{-•} + D	NL	Abschnitt V/2
(f)	A ^{-•}	+	D → A ^{-•} + D ^{-•}	NL	-
(g)	A ^{-•}	+	D ⁺⁺ → A + D	L	-
(h)	A ^{-•}	+	R [•] → A ^{-•} + R ⁻	NL	-
(i)	R [•]	+	D ⁺ → R ⁺ + D	L	Abschnitt V/5
(j)	R [•]	+	D ⁺⁺ → R ⁺ + D ⁺	NL	-
(k)	R [•]	+	R ⁺⁺ → 2 R ⁺	L	-
(l)	R [•]	+	R ^{-•} → 2 R ⁻	L	-
(m)	R ⁺	+	R ⁻ → 2 R [•]	NL	-
(n)	R ₁ [•]	+	R ₂ [•] → R ₁ ⁺ + R ₂ ⁻	L	-

a) Der Spezialfall A = D ist eingeschlossen. b) Die Literaturangaben beziehen sich nur auf die direkte Untersuchung zur Lumineszenz. Beispiele für den Ablauf der übrigen homogenen Redoxreaktionen sind ebenfalls bekannt.

gezeigten Möglichkeiten (b,d und i) bisher in der ECL beobachtet wurden. Der Elektronentransfer zwischen zweifach geladenen Radikationen und Ionen (Reaktionen k und l) sollte bei geeigneten Substraten ebenfalls einfach realisierbar sein, wobei der beim ECL- Prozeß benötigte Potentialbereich allerdings einseitig in positive (k) bzw. negative (l) Richtung verschoben sein kann (s.o.).

Experimentelle Schwierigkeiten bereitet die Reaktion (g), wie bereits im Abschnitt V/2 ausgeführt wurde. Die Begegnung zwischen

den zweifach geladenen Ionen A^{--} und D^{++} besitzt in Lösung nur eine äußerst geringe Wahrscheinlichkeit, da diese Teilchen schon vorher durch Synproportionierung oder andere Einelektronenprozesse zu $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ umgesetzt werden. Desgleichen ist die Bildung angeregter Zustände durch Radikalrekombination unter Elektronenaustausch (n) unwahrscheinlich, da hier andere Produkte (z.B. R_1-R_2) bevorzugt entstehen sollten.

Die als nicht lumineszenzfähig (NL) gekennzeichneten Reaktionen (c, e, h und j) der Tabelle 67 zeigen, daß die Eigenschaften des neben dem angeregten Zustand gebildeten zweiten Produktes die Emissionsfähigkeit entscheidend mitbestimmen. Die zu diesem Problem in der vorliegenden Arbeit für den Triplettmechanismus gefundenen Ergebnisse gestatten die Aussage, daß ein angeregter Zustand beim Elektronentransfer nur dann entstehen kann, wenn das gleichzeitig erzeugte zweite Produkt keine effektiven Lösch-eigenschaften besitzt. Außer radikalischen Teilchen sind daher Ionen von Nebengruppenelementen und metallorganische Verbindungen wie das Ferrocen (vgl. Abschnitt V/2) fast ausnahmslos als ECL-Partner ungeeignet. Als Löschmechanismus ist weiterhin die Übertragung der Anregungsenergie auf ein niedriges Triplett- oder Singulett-Niveau eines unter ECL-Bedingungen fluoreszenzunfähigen Redoxpartners zu nennen. Hierbei handelt es sich um einen Spezialfall des in den Abschnitten V/3 behandelten Energiekriteriums.

c) Reaktionen angeregter Zustände und Emission

Strukturelle Veränderungen werden in der elektrochemischen Lumineszenz nicht zuletzt dadurch wirksam, daß sie auch die vom angeregten Zustand ausgehenden Prozesse, d.h. den Emissionsvorgang oder im Falle komplizierterer Mechanismen die zum emittierenden Zustand führenden Reaktionen sowie die strahlungslosen Desaktivierungsprozesse, Löschvorgänge und eventuelle photochemische Umwandlungen, entscheidend beeinflussen. Dieses umfangreiche Gebiet wurde mit Methoden der Photochemie und Spektroskopie bereits gründlich untersucht, so daß auf entsprechende zusammenfassende Arbeiten verwiesen werden kann [228,532,575]. Da die Emission bei der ECL im allgemeinen mit der Fluoreszenz des Systems unter den gewählten Bedingungen übereinstimmt, ist die Fluoreszenzquantenausbeute ϕ_f ein wesentliches Kriterium für die Lumineszenzfähigkeit.

Von besonderer Bedeutung hierfür ist die Natur des niedrigsten angeregten Singulettzustandes S_1 . Handelt es sich hierbei um $\pi-\pi^*$ -Zustände, wie bei den unsubstituierten polyzyklischen Kohlenwasserstoffen, so wird in den meisten Fällen intensive Fluoreszenz beobachtet. Verbindungen mit tiefliegenden $n-\pi^*$ -Zuständen wie aromatische Carbonylverbindungen, Nitroverbindungen oder π -Mangel-Heteroaromaten (z.B. Chinolin) fluoreszieren in Lösung hingegen nicht. Anstelle dieser "überlappingsverbotenen" Übergänge tritt die Triplettbildung in den Vordergrund. Bei ausreichender Größe des π -Elektronensystems liegt hingegen auch für diese Verbindungen der $\pi-\pi^*$ -Zustand unterhalb des $n-\pi^*$ -Niveaus, so daß z.B. Pyren-3-aldehyd in polaren Lösungsmitteln fluoresziert. Befinden sich die freien Elektronenpaare an einem Heteroatom in Konjugation mit dem π -Elektronensystem, so beeinflussen sie zwar die Lage des $\pi-\pi^*$ -Zustandes, ein zusätzliches $n-\pi^*$ -Niveau existiert hingegen nicht. π -Überschuß-Heteroaromaten wie Indole, Carbazole oder Isobenzofurane und Isoindole sowie aromatische Amine, Phenoläther oder die hier ausführlich untersuchten 1,3-Diaryl- Δ^2 -pyrazoline zeigen daher häufig intensive Fluoreszenz.

Dieser unterschiedliche Charakter der freien Elektronenpaare an Heteroatomen führt zu einer Klassifizierung der Substituenten bezüglich ihres Einflusses auf die Fluoreszenz. Danach wirken Gruppen, die bei der elektrophilen Substitution an Aromaten in meta-Stellung dirigieren, mit Ausnahme der Nitrilgruppe fluoreszenzlöschend, während Substanzen mit ortho- und para-dirigierenden Gruppen fluoreszieren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Gruppen, wie z. B. im 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben wird der löschende Einfluß der Nitrogruppe aufgehoben, die Verbindung weist, wie oben bereits erwähnt wurde, eine rote Fluoreszenz auf.

Für eine hohe Emissionsintensität ist auch der planare Aufbau des π -Elektronensystems von großer Bedeutung, wie z.B. der Vergleich des nichtfluoreszierenden Phenolphthaleins mit Fluoreszein zeigt. Andererseits sind eben gebaute Moleküle empfindlicher gegen Fluoreszenzlöschung und neigen häufig zur Excimerenfluoreszenz. Letztlich ist hier der Einfluß von Schweratomen zu nennen, der durch Lockerung des Interkombinationsverbotes zu einer Begünstigung der Triplettbildung und Abnahme der Fluoreszenzaus-

beute führt. Diese Strukturabhängigkeit des Emissionsvorganges spiegelt sich deutlich im ECL-Verhalten der bislang untersuchten ca. 150 Verbindungen wider.

Die in den meisten Fällen beobachteten Lumineszenzfarben variieren zwischen violett (400 nm; 3,1 eV) und gelb (590 nm; 2,1 eV). Die kurzwellige Grenze wird durch den elektrochemisch zugänglichen Potentialbereich bestimmt. In Acetonitril, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran können Anoden- und Kathodenpotential im günstigsten Falle etwa 4 V voneinander getrennt sein. Bei Annahme eines Singulett-Mechanismus könnte dem eine Emission bei 310 nm entsprechen. Im Triplett-Mechanismus könnte bei optimaler Lage der Triplett- und Singulett-niveaus eine Emissionsenergie von 7 eV (180 nm) erreicht werden. Anregungsenergien dieser Größenordnung überschreiten jedoch bei weitem die Belastbarkeit eines organischen Moleküls, so daß der real erreichbare Wert kaum über 5 eV (250 nm) liegen dürfte.

Während somit für das ultraviolette Gebiet die photochemische Stabilität und die Lebensdauer der Radikationen begrenzend wirken, tritt im langwelligen Bereich die strahlungslose Desaktivierung des angeregten Zustandes in den Vordergrund. Mit sinkender Anregungsenergie steigt die Wahrscheinlichkeit des Überganges vom angeregten Zustand auf ein hohes Schwingungsniveau des Grundzustandes (internal conversion) beträchtlich an, wodurch die Fluoreszenzquantenausbeute stark vermindert wird. Orange und rote Emissionen sind daher in der ECL eine Seltenheit. Rubren, einige Ruthenium-Chelate mit Pyridin-Liganden [68] sowie die Palladium und Platinkomplexe von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetraphenylporphin [71], deren Emissionsmaxima zwischen 600 und etwa 750 nm (2,1 bzw. 1,7 eV) liegen, stellen bisher die längstwelligen ECL-Systeme dar. Bei dem sehr intensiv lumineszierenden Tri-*d*-bipyridyl-ruthenium(II)-Komplex macht sich offensichtlich günstig bemerkbar, daß der hier beobachtete Phosphoreszenzübergang, der unter Beteiligung der Orbitale des Zentralatoms abläuft, durch die oktaedrisch angeordneten Liganden von Relaxationsvorgängen des Lösungsmittels abgeschirmt ist.

Es muß als ein in der Natur der Sache begründeter Nachteil betrachtet werden, daß gerade die Systeme mit niedriger optischer Anregungsenergie, die infolge der günstigen Lage der Oxydations-

und Reduktionspotentiale aus elektrochemischer Sicht besonders gut für die ECL geeignet sind, ungenügende Emissionsausbeuten aufweisen, während die ausgezeichnet fluoreszierenden Szintillationsfarbstoffe bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften zu wünschen übrig lassen. Zwischen beiden Extrema ist unter Berücksichtigung der thermodynamischen und kinetischen Besonderheiten der ECL ein Optimum zu finden. Die in gemischten ECL-Systemen erzielten Erfolge, die nicht zuletzt auch auf einer Auswertung der vielseitigen Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften beruhen, gehen Anlaß zu der Hoffnung, daß die elektrochemische Lumineszenz über ihre Bedeutung für die Erforschung angeregter Zustände und Radikationen hinaus auch unmittelbar in der Praxis Anwendung finden wird.

VI ZUSAMMENFASSUNG

Die 1964 erstmalig beschriebene elektrochemische Lumineszenz (ECL) organischer Verbindungen in aprotischen Lösungsmitteln entsteht in den meisten Fällen als Folge der homogenen Elektronenübertragung zwischen den an der Elektrode erzeugten Radikalanionen $A^{\cdot-}$ und Radikalkationen $D^{\cdot+}$. Diese bisher ungenutzte Methode zur Umwandlung elektrischer Energie in Licht stellt spezifische Anforderungen an die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften der Komponenten A und D. Zielstellung der vorliegenden Arbeit war es, an einigen ausgewählten organischen Substanzklassen die Zusammenhänge zwischen der Struktur, dem kathodischen und anodischen Verhalten und der elektrochemischen Lumineszenz zu untersuchen.

Ein erheblicher Teil der Arbeit wurde der Aufklärung des elektrochemischen Verhaltens der intensiv fluoreszierenden N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline in Acetonitril und Dimethylformamid eingeräumt. Als Primärprodukte der mit Halbstufenpotentialen zwischen +0,48 und +1,19 V (GKE) ablaufenden Oxydation wurden in allen Fällen die entsprechenden Radikalkationen nachgewiesen. In Abhängigkeit von der blockierenden Wirkung geeigneter Substituenten am C-Atom 3 des Pyrazolinringes und in para-Stellung der N-Arylgruppe sind diese Radikationen in Acetonitril stabil oder sie dimerisieren sich unter Bildung von 4,4'-Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazolinyl-(1)}]$ -biphenylen bzw. Bis- $[\Delta^2\text{-pyrazolinyl-(3)}]$ -Derivaten. Eine einfache Methode zur präparativen Nutzung dieser nahezu quantitativ ablaufenden Dimerisierungen wurde entwickelt.

Bei Zusatz von Pyridinbasen tritt die Deprotonierung der Δ^2 -Pyrazolin-Radikalkationen in den Vordergrund, wobei je nach der Reaktionsführung mit hoher Ausbeute monomere oder dimere Pyrazole oder auch dimere Produkte mit einem Pyrazolin- und einem Pyrazolkern erhalten werden. Das Verhalten 5,5-disubstituierter N-Aryl- Δ^2 -pyrazoline wird unter diesen Reaktionsbedingungen von sterischen Faktoren bestimmt. Während die Oxydation bei 5,5-Diphenyl-Derivaten oder bei Verwendung von sterisch gehinderten Basen wie Collidin über eine anodisch initiierte Sextettumlagerung ebenfalls zu Pyrazolen führt, erfolgt bei den 5-Phenyl-5-methyl-Verbindungen und bei Verwendung von Pyridin eine anodische Pyridinierung am C-Atom 4 des Pyrazolinringes.

Die Kinetik der anodischen Dimerisierung und der anodischen Pyrazolbildung wurde mit Hilfe von Grenzstrommessungen an der rotierenden Scheibenelektrode untersucht. Die Geschwindigkeitskonstanten der ECE-Prozesse 2. Ordnung bzw. pseudo-1. Ordnung lassen sich mit Hilfe der folgenden linearen Freie-Enthalpie-Beziehungen durch das Oxydationshalbstufenpotential beschreiben:

$$\text{Dimerisierung:} \quad \lg k_2 = 11,42 \cdot E_{1/2} - 4,71$$

$$\text{Pyrazolbildung:} \quad \lg k_1' = 4,05 \cdot E_{1/2} - 1,87$$

($c_B = 0,1 \text{ mol/l}$)

Daraus geht hervor, daß die Reaktivität der Δ^2 -Pyrazolin-Radikalkationen um so größer ist, je mehr Energie für ihre Erzeugung aufgewendet werden muß. Dieses und weitere Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen gestatten Aussagen über die Mechanismen der auch bei anderen Verbindungsklassen auftretenden anodischen Dimerisierung und Dehydrierung.

Für die Radikalkationen einer großen Anzahl monomerer und dimerer Δ^2 -Pyrazoline wurden die Absorptionsspektren im sichtbaren und nahen IR-Spektralbereich gemessen und im Zusammenhang mit der Struktur diskutiert. Durch Spektrenvergleich konnte gezeigt werden, daß die an der Anode entstehenden Radikalkationen und Dikationen auch durch chemische Oxydation in konzentrierter Schwefelsäure gebildet werden und dort die tiefe Färbung bei der KNORR-schen Pyrazolinprobe bedingen.

Die kathodische Reduktion von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen in Dimethylformamid erfolgt in Abhängigkeit von den Substituenten bei Halbstufenpotentialen zwischen -2,09 und -2,80 V (GKE). Zwischen diesen Werten, den anodischen Halbstufenpotentialen und den Maxima der längstwelligen Absorptions- bzw. der Fluoreszenzbande bestehen folgende Beziehungen:

$$h \cdot \nu_{\max}^a = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}} + 0,27 \pm 0,07 \text{ eV}$$

$$h \cdot \nu_{\max}^f = E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}} - 0,45 \pm 0,04 \text{ eV}$$

Hiervon weichen alle halogensubstituierten Verbindungen, die Nitro- und die Dimethylamino-Derivate sowie die 1-Aryl-3-o-hydroxyphenyl- Δ^2 -pyrazoline bedingt durch die reduktive Enthalogenie-

rung oder andere am Substituenten spezifisch angreifende Redoxprozesse bzw. als Folge der Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke ab.

Elektrochemische Messungen geringeren Umfangs wurden an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Carbazolen und Indolo-[3,2-b]carbazolen, 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan - Derivaten, tertiären aromatischen Aminen, aromatischen Fluorverbindungen, Triarylphosphinen, 2,5-Diaryloxazolen, 2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazolen und 2,4,6-Triaryl-pyryliumsalzen vorgenommen.

Die Untersuchungen zu den thermodynamischen Kriterien der elektrochemischen Lumineszenz gemischter Systeme bildeten einen weiteren Schwerpunkt dieser Arbeit. Zur Lumineszenzanregung wurden generell Rechteckimpulsmethoden angewendet. Die Versuche zeigten insgesamt, daß energetische Größen wie Redoxpotentiale, Triplettenergien und Singulettenergien der ECL-Komponenten A und D sowie die Konstellation dieser Größen zueinander von entscheidendem Einfluß auf die Lumineszenzfähigkeit, den ECL-Mechanismus und das Emissionsspektrum des jeweiligen Systems sind.

Für die bei der Ladungsübertragung zwischen den Radikationen $A^{\bullet-}$ und $D^{\bullet+}$ über einen Triplettmechanismus entstehende Chemilumineszenz wurde ein Zusammenhang zwischen der Triplettenergie E_T der emittierenden Komponente, der Differenz $\Delta E_{1/2}$ zwischen den voltammetrischen Halbstufenpotentialen der Bildung von $A^{\bullet-}$ und $D^{\bullet+}$ und der relativen Lumineszenzintensität $I/I_{\max}$ abgeleitet. Die experimentelle Prüfung des mit Hilfe dieser Beziehung berechneten stufenförmigen Verlaufes der Intensitäts- $\Delta E_{1/2}$ -Abhängigkeit anhand der ECL von Fluoranthren mit 20 aromatischen Aminen als Radikalkationenbildner in Dimethylformamid zeigt, daß Elektrochemilumineszenzmessungen mit Erfolg zur Bestimmung von Triplettenergien lumineszenzfähiger Verbindungen herangezogen werden können. Die Triplettenergien von Rubicen, 7,14-Diphenyl-acenaphtho[1,2-k]fluoranthren und drei phenylsubstituierten Fluoranthenen wurden auf diesem Wege erstmalig ermittelt.

Die ECL gemischter Systeme von 13 monomeren bzw. dimeren N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde untersucht. Die ECL-Spektren stimmten entweder mit dem Fluoreszenzspektrum des Kohlenwasserstoffs oder mit dem des Pyrazolins überein, oder es wurde eine gemischte Emission

beobachtet. Es wird eine Beziehung zwischen der Differenz ΔE_T der Triplettenergien von A und D und deren Anteil an der Gesamtemission abgeleitet. Die Auswertung der gemessenen ECL-Spektren mit Hilfe dieser Beziehung ermöglichte die Bestimmung der bislang unbekannten Triplettenergien der Pyrazolinderivate zu 1,75 bis 2,07 eV.

In ähnlicher Weise konnte durch ECL-Versuche in Acetonitril abgeschätzt werden, daß die Triplettenergie des nicht emissionsfähigen Azobenzols zwischen 2,3 und 2,5 eV liegt. Die Lumineszenz kann bei der Reaktion zwischen den Radikalkationen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe und den Radikalanionen des Azobenzols nur beobachtet werden, wenn der emittierende Kohlenwasserstoff die niedrigere Triplettenergie besitzt.

Am Beispiel des Systems Rubren/2,4,6-Triphenyl-pyryliumperchlorat wurde gezeigt, daß neben der allgemein beschriebenen Anionen-Kationen-Annihilation auch Elektronentransferprozesse mit Radikalen in Lösung unter Bildung angeregter Zustände verlaufen können. Die Lumineszenz tritt hingegen nicht auf, wenn das neben dem angeregten Zustand gleichzeitig entstehende zweite Produkt der Elektronenübertragung effektive Löschwirkungen ausüben kann. Ferrocinium-Ionen und zweifach geladene Ionen organischer Verbindungen erwiesen sich aus diesem Grunde trotz Erfüllung der energetischen Kriterien als unbrauchbare ECL-Partner.

Die direkte Erzeugung angeregter Singulettzustände beim Elektronentransfer zwischen den Radikalkationen einer Reihe von N-Aryl- Δ^2 -pyrazolinen und den Radikalanionen geeigneter Kohlenwasserstoffe, Oxazole und Oxadiazole wurde durch Vergleich der Emissionsintensitäten und durch Messungen im Magnetfeld nachgewiesen. Solche sehr intensiven gemischten Singulett-Systeme sind aus energetischen Gründen nur selten möglich. Die hierfür bei den Δ^2 -Pyrazolinen vorgefundenen besonders günstigen Voraussetzungen beruhen auf der beträchtlichen Stabilisierung des angeregten Zustandes, die durch dessen hohe Polarität bedingt ist und in einer großen STOKESschen Verschiebung zum Ausdruck kommt.

N,N-Disubstituierte 1-Amino-3-(9-anthryl)-propan-Derivate $A-(CH_2)_3-D$ lassen sich in Acetonitril oder Dimethylformamid durch anodische Oxydation in stabile Radikalkationen des Aminteils $A-(CH_2)_3-D^{+\bullet}$ und durch kathodische Reduktion in stabile Radikal-

anionen des Anthracenteils $A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D$ überführen. Fluoreszenzuntersuchungen in Cyclohexan, Tetrahydrofuran und einer Reihe weiterer Lösungsmittel geringer bis mittlerer Polarität ergaben, daß die durch Lichtabsorption primär gebildeten lokal angeregten Zustände $^1A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D$ bzw. $A-(CH_2)_3-D^{\cdot+}$ sich mit hoher Geschwindigkeit in einen intramolekularen Exciplex $^1(A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D^{\cdot+})^{\cdot}$ umwandeln. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion, das Dipolmoment des Exciplexes sowie die Fluoreszenzabklingzeiten von $^1A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D$ und $^1(A^{\cdot-}-(CH_2)_3-D^{\cdot+})^{\cdot}$ wurden gemessen. Die Wirkung elektronischer und sterischer Einflüsse von Substituenten am Amin- und Anthracenteil wurde überprüft. Eine Anwendung der günstigen elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften in der elektrochemischen Lumineszenz gelang nicht, da in polaren Solventien anstelle der Exciplexbildung eine effektive Fluoreszenzlöschung erfolgt, während unpolare Lösungsmittel für die elektrochemische Anregung nicht geeignet sind. Es konnte jedoch durch ECL-Versuche in Tetrahydrofuran als einem Lösungsmittel mittlerer Polarität nachgewiesen werden, daß die Bildung der intramolekularen Exciplexe auch durch Radikationenrekombination möglich ist.

Eine Reihe von Derivaten des Carbazols und des Indolo[3,2-b]carbazols wurde durch Photozyklisierung, elektrochemische Dimerisierung oder andere Methoden synthetisiert und elektrochemisch untersucht. Wenn die reaktiven C-Atome 3 und 6 sowie das N-Atom des Carbazolringes durch Aryl-, Alkyl- oder Methoxygruppen bzw. durch Fluor blockiert sind, bilden diese Verbindungen beständige Radikalkationen, die mit Erfolg in gemischten ECL-Systemen einsetzbar sind. Ohne Zusatz einer zweiten Radikalanionen-bildenden Komponente treten jedoch bei diesen Verbindungen wie auch bei N-Phenyl- Δ^2 -pyrazolinen und Triarylaminen Komplikationen durch irreversible elektrochemische Umwandlungen auf. Die hier gefundene gegenseitige Beeinflussung von Anoden- und Kathodenprozeß zeigt die Komplexität der möglichen Vorgänge bei Rechteckspannungsanregung der ECL.

Nach Auswertung der an einer breiten Palette von Verbindungen vorgenommenen Experimente wird deutlich, daß der Einfluß der Struktur in der elektrochemischen Lumineszenz im wesentlichen auf einer Veränderung der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften des lumineszierenden Systems wie der Redoxpotentiale

und der Stabilität von Radikationen, der Energie der angeregten Zustände oder der Quantenausbeuten der Fluoreszenz und anderer Umwandlungen angeregter Zustände beruht.

VII LITERATURVERZEICHNIS

1. K.-D.Gundermann: "Chemilumineszenz organischer Verbindungen", Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1968.
2. K.-D.Gundermann: Fortschr. chem. Forsch. 46, 61 (1974).
3. M.J.Cormier, D.M.Hercules u. J.Lee: "Chemiluminescence and Bioluminescence", Plenum Press, New York 1973.
4. H.H.White, J.D.Miano, C.D.Watkins u. E.J.Breaux: Angew. Chem. 86, 292 (1974).
5. F.McCapra: Chem. Comm. 1968, 155.
6. G.J.Hoytink: persönl. Mitteilung an E.A.Chandross 1963, vgl. [7].
7. E.A.Chandross u. F.Sonntag: J.Amer. chem. Soc. 86, 3179 (1964).
8. D.M.Hercules: Science 145, 808 (1964).
9. M.M.Rauhut, D.L.Maricle, G.W.Kennedy u. J.P.Mohns: American Cyanamid Company, "Chemiluminescent Materials", Technical Report No. 5, 1964.
10. G.N.Lewis u. J.Bigeleisen: J.Amer. chem. Soc. 65, 2424 (1943).
11. H.M.Linschitz, M.G.Berry u. D.Schwitzer: J.Amer. chem. Soc. 76, 5833 (1954).
12. K.Eckardt: Lichttechnik 20, 99 A (1968).
13. W.Schmidt u. W.Tubbesing: Industrie-Elektrik u. Elektronik 13, 557 (1968).
14. Aktuelle Information, Narva, Berlin 1975.
15. J.Kirton u. A.M.White: Endeavour 30, 34 (1971).
16. O.Doyle: Electronics News 1971, 65.
17. Proc. at the Mat. Res. Corp. school conference (14.-16.5.1972) in Pebble Beach, USA.
18. M.M.Rauhut, L.J.Bollyky, B.G.Roberts, M.Loy, R.H.Whitman, A.V.Lannotta, A.M.Semsel u. R.A.Clarke: J.Amer. chem. Soc. 89, 6515 (1967).
19. R.B.Brundrett, D.F.Roswell u. E.H.White: J.Amer. chem. Soc. 94, 7536 (1972).
20. H.H.Selinger u. W.D.McElroy: Arch. Biochem. Biophys. 88, 136 (1960).
21. A.J.Bard, C.P.Keszthelyi, H.Tachikawa u. N.E.Tokel: in [3], Seite 193-208 (1973).
22. A.Zweig: US-Pat. 3,399,328 vom 27.8.1968; CA 69, 106543 u.
23. A.Zweig: US-Pat. 3,403,296 vom 24.9.1968.
24. A.Zweig: Fr.-Pat. 1,499,026 vom 14.11.1966.
25. A.Zweig u. D.R.Maulding: US-Pat. 3,729,426 vom 24.4.1973; CA 79, 11924 m.

26. E.A.Chandross, M.Hill u. R.E.Visco: US-Pat. 3,319,132 vom 9.5.1967.
27. D.L.Maricle u. M.M.Rauhut: Ger.-Pat. 1,243,269 vom 29.6.1967.
28. M.M.Rauhut u. G.W.Kennerly: US-Pat. 3,539,794 vom 10.11.1970; CA 74, 26589 b.
29. D.L.Maricle u. M.M.Rauhut: US-Pat. 3,654,525 vom 4.4.1972; CA 77, 27339 u.
30. D.L.Maricle u. M.M.Rauhut: US-Pat. 3,816,795 vom 11.6.1974; CA 81, 56522 m.
31. R.C.Gesteland, B.Howland u. W.H.Pitts: US-Pat. 3,213,440 vom 19.10.1965.
32. Ju.K.Chudenskij u. L.W.Wojewoda: UdSSR-Pat. 328,155 vom 2.2.1972; CA 76, 160699 g.
33. B.Fleet, C.J.Pickford u. G.F.Kirkbright: Brit.-Pat. 1,222,876 vom 17.2.1971; CA 74, 149060.
34. K.W.French, P.O.Haugstjaa u. A.Heller: US-Pat. 3,835,345 vom 10. Sept. 1974; CA 81, 143294 g.
35. K.H.Heckner, W.Heidborn, K.Lehmann u. H.Obernik: DDR-Pat. 84216 vom 5.11.1971.
36. F.Fragst, B.Siefke u. R.Ziebig: DDR-Pat. 113241 vom 20.5.1975.
37. M.M.Nicholson: J.electrochem. Soc. 119, 461 (1972).
38. C.P.Keszthelyi u. A.J.Bard: J.electrochem. Soc. 120, 241 (1973).
39. C.P.Keszthelyi: J.electrochem. Soc. 120, 39 C (1973).
40. R.M.Measures: Appl. Optics 13, 1121 (1974).
41. C.P.Keszthelyi: Appl. Optics (1974).
42. B.Fleet, P.N.Keliher, G.F.Kirkbright u. C.J.Pickford: Analyst 94, 847 (1969).
43. T.M.Huret u. J.T.Maloy: J.electrochem. Soc. 121, 1178 (1974).
44. T.Kuwana: in "Electroanal. Chemistry", Vol. 7; Herausgeber A.J.Bard, Marcel Dekker, Inc., New York 1974, Seite 2.
45. D.M.Hercules, R.C.Lansbury u. D.K.Roe: J.Amer. chem. Soc. 88, 4578 (1966).
46. E.W.Grabner: Vortrag auf der Tagung der "International Electrochemical Society" 1974 in Brighton, England.
47. E.W.Grabner: Electrochim. Acta 20, 7 (1975).
48. K.-H.Heckner, Sekt. Chem. der Humboldt-Univ., Privatmitteilung 1975.
49. R.Landsberg, P.Janietz u. R.Dehmlow: Z. Chem. 14, 363 (1974).
50. M.E.Peover: in "Electroanal. Chemistry", Vol. 2; Herausgeber A.J.Bard, Marcel Dekker, Inc., New York 1967, Seite 1.
51. Ch.K.Mann u. K.K.Barnes: "Electrochemical reactions in Nonaqueous Solvents", Marcel Dekker, Inc., New York 1970.
52. R.N.Adams: Accounts Chem. Res. 2, 175 (1969).

53. W.Müller: "Flüssigkristallanzeigeelemente aus dem VEB Werk für Fernsehelektronik Berlin", radio fernsehen elektronik 22, 44 (1973); D.Demus: Z. Chem. 15, 1 (1975).
54. K.S.V.Santhanam u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 87, 139 (1965).
55. S.A.Cruser u. A.J.Bard: Anal. Letters 1, 11 (1967).
56. A.J.Bard, K.S.V.Santhanam, S.A.Cruser u. L.R.Faulkner: in "Fluorescence", Herausgeber G.G.Guilbaud, Marcel Dekker, New York 1967, Kap. 14.
57. L.R.Faulkner u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 90, 6284 (1968).
58. J.T.Maloy, K.B.Prater u. A.J.Bard: J.phys. Chem. 72, 4348 (1968).
59. S.A.Cruser u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 91, 267 (1969).
60. L.R.Faulkner u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 91, 209 (1969).
61. J.T.Maloy, K.B.Prater u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 93, 5959 (1971).
62. J.T.Maloy u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 93, 5968 (1971).
63. L.R.Faulkner, H.Tachikawa u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 94, 691 (1972).
64. C.P.Keszthelyi, H.Tachikawa u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 94, 1522 (1972).
65. N.E.Tokel u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 94, 2862 (1972).
66. N.E.Tokel, C.P.Keszthelyi u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 94, 4872 (1972).
67. H.Tachikawa u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 19, 287 (1973).
68. N.E.Tokel-Takvoryan, R.E.Hemingway u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 95, 6582 (1973).
69. C.P.Keszthelyi, N.E.Tokel-Takvoryan, H.Tachikawa u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 23, 219 (1973).
70. C.P.Keszthelyi u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 24, 300 (1974).
71. N.E.Tokel-Takvoryan u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 25, 235 (1974).
72. H.Tachikawa u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 26, 568 (1974).
73. H.Tachikawa u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 26, 246 (1974).
74. C.P.Keszthelyi u. A.J.Bard: J. org. Chem. 39, 2936 (1974).
75. Electrogenenerated Chemiluminescence XX, im Druck, A.J.Bard.
76. R.E.Hemingway, Su-Moon Park u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 97, 200 (1975).
77. D.J.Freed u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 93, 2097 (1971).
78. D.J.Freed u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 93, 3565 (1971).
79. R.Bezman u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 94, 3699 (1972).
80. R.Bezman u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 94, 6317 (1972).

81. R.Bezman u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 94, 6324 (1972).
82. R.Bezman u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 94, 6331 (1972).
83. R.Bezman u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 95, 3083 (1973).
84. D.J.Freed u. L.R.Faulkner: J.Amer. chem. Soc. 94, 4790 (1972).
85. K.S.V.Santhanam, R.N.O'Brien u. A.D.Kirk: Canad. J. Chem. 47, 1356 (1969).
86. K.S.V.Santhanam: Canad. J. Chem. 49, 3577 (1971).
87. K.S.V.Santhanam: Z. phys. Chem. (Leipzig) 248, 249 (1971).
88. N.Periasamy, S.J.Shah u. K.S.V.Santhanam: J. chem. Phys. 58, 821 (1973).
89. C.P.Keszthelyi: J.Amer. chem. Soc. 96, 1243 (1974).
90. C.P.Keszthelyi: Spectrosc. Letters 7, 409 (1974).
91. C.P.Keszthelyi: Bull. chem. Soc. Jap. (1974).
92. E.A.Chandross u. R.E.Visco: J.Amer. chem. Soc. 86, 5350 (1964).
93. E.A.Chandross, J.W.Longworth u. R.E.Visco: J.Amer. chem. Soc. 87, 3259 (1965).
94. E.A.Chandross u. F.I.Sonntag: J.Amer. chem. Soc. 88, 1089 (1966).
95. E.A.Chandross u. R.E.Visco: J. phys. Chem. 72, 378 (1968).
96. R.E.Visco u. E.A.Chandross: Electrochim. Acta 13, 1187 (1968).
97. E.A.Chandross: Trans. N.Y. Acad. Sci. II 31, 571 (1969).
98. E.A.Chandross: in "Chemiluminescence and Bioluminescence" [3], S. 143 (1973).
99. A.Zweig, G.Metzler, A.Maurer u. B.G.Roberts: J.Amer. chem. Soc. 88, 2864 (1966).
100. D.L.Maricle u. A.Maurer: J.Amer. chem. Soc. 89, 188 (1967).
101. A.Zweig, A.H.Maurer u. B.G.Roberts: J. org. Chem. 32, 1322 (1967).
102. A.Zweig, A.K.Hoffmann, D.L.Maricle u. A.H.Maurer: Chem. Comm. 1967, 106.
103. A.Zweig, G.Metzler, A.Maurer u. B.G.Roberts: J.Amer. chem. Soc. 89, 4091 (1967).
104. A.Zweig, D.L.Maricle, J.S.Brinen u. A.Maurer: J.Amer. chem. Soc. 89, 473 (1967).
105. A.Zweig u. D.L.Maricle: J. phys. Chem. 72, 377 (1968).
106. A.Zweig, A.K.Hoffmann, D.L.Maricle u. A.H.Maurer: J.Amer. chem. Soc. 90, 261 (1968).
107. D.L.Maricle, A.Zweig, A.H.Maurer u. J.S.Brinen: Electrochim. Acta 13, 1209 (1968).
108. A.Zweig: "Electron-transfer Luminescence in Solution" in Advan. Photochem. 6, 425-51 (1968), Herausgeber W.A.Noyes Jr., G.S.Hammond u. J.N.Pitts, Jr.; Interscience New York 1968.

109. J.Chang, D.M.Hercules u. D.K.Roe: *Electrochim. Acta* 13
1197 (1968).
110. K.D.Legg u. D.M.Hercules: *J.Amer. chem. Soc.* 91, 1902 (1969).
111. T.C.Werner, J.Chang u. D.M.Hercules: *J.Amer. chem. Soc.* 92,
763 (1970).
112. T.C.Werner, J.Chang u. D.M.Hercules: *J.Amer. chem. Soc.* 92,
5560 (1970).
113. D.M.Hercules: *Accounts Chem. Res.* 2, 301 (1969).
114. D.M.Hercules: in "Physical methods in Chemistry, Vol. 2B,
S. 257, Herausgeber: A.Weissberger und B.Rossiter, J.Wiley,
New York 1971.
115. D.M.Hercules: "Chem. of excited States", U.S. Nat. Tech.
Inform. Serv., AD Rep. 1973 No 775470/8 GA; CA 81, 56227 u.
116. A.Weller u. K.Zachariasse: *J. chem. Phys.* 46, 4984 (1967).
117. A.Weller u. K.Zachariasse: in "Molecular Luminescence",
Herausgeber: E.C.Lim; Benjamin, New York 1969, S. 895.
118. A.Weller u. K.Zachariasse: *Chem. Phys. Letters* 10, 197
(1971).
119. A.Weller u. K.Zachariasse: *Chem. Phys. Letters* 10, 424
(1971).
120. A.Weller u. K.Zachariasse: *Chem. Phys. Letters* 10, 590
(1971).
121. A.Weller u. K.Zachariasse: in "Chemiluminescence and Bio-
luminescence" [3], S. 169 (1973).
122. A.Weller u. K.Zachariasse: in "Chemiluminescence and Bio-
luminescence" [3], S. 181 (1973).
123. A.Weller u. K.Zachariasse: in "Luminescence of Crystals, Mo-
lecules and Solutions", Herausgeber F.Williams, Plenum Press,
New York 1973; *Isv. Akad. Nauk SSSR* 37, 610 (1973).
124. E.W.Grabner u. E.Brauer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76,
106 (1972).
125. E.W.Grabner u. E.Brauer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76,
112 (1972).
126. S.Clarenbach, E.W.Grabner u. E.Brauer: *Ber. Bunsenges. Phys.*
Chem. 77, 908 (1973).
127. M.D.Malbin u. H.B.Mark, Jr.: *J. phys. Chem.* 73, 2786 (1969).
128. T.M.Siegel u. H.B.Mark, Jr.: *J.Amer. chem. Soc.* 93, 6281
(1971).
129. T.M.Siegel u. H.B.Mark, Jr.: *J.Amer. chem. Soc.* 94, 9020
(1972).
130. M.D.Malbin u. H.B.Mark, Jr.: *J. phys. Chem.* 73, 2992 (1969).
131. B.Fleet, G.F.Kirkbright u. C.J.Pickford: *Talanta* 15, 566
(1968).
132. B.Fleet, P.N.Keliher, G.F.Kirkbright u. C.J.Pickford:
Spectrosc. Letters 2, 133 (1969).
133. B.Fleet, G.F.Kirkbright u. C.J.Pickford: *Lab. Prakt.* 18,
804 (1970).

134. B.Fleet, G.F.Kirkbright u. C.J.Pickford: J. electroanal. Chem. 30, 115 (1971).
135. G.J.Hoytink: Discuss. Faraday Soc. 45, 14 (1968).
136. G.J.Hoytink: in "Chemiluminescence and Bioluminescence" [3], S. 147 (1973).
137. S.W.Feldberg: J.Amer. chem. Soc. 88, 390 (1966).
138. S.W.Feldberg: J. phys. Chem. 70, 3928 (1966).
139. R.A.Marcus: J. chem. Phys. 43, 2654 (1965).
140. A.Yilditz: Z. Naturforsch. B. 29, 451 (1974).
CA 81, 168762 w.
141. R.P.Van Duyne u. S.F.Fischer: Chem. Phys. 5, 183 (1974);
CA 82, 49387 p.
142. R.P.Van Duyne: Vortrag, Konferenz d. "Int. Electrochem. Society", 1974 in Brighton, England.
143. C.Jung, J.Sauer u. K.-H.Heckner: J. prakt. Chem. 316, 75 (1974).
144. C.Jung u. J.Sauer: Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1974.
145. F.Pragst: J. prakt. Chem. 315, 549 (1973).
146. F.Pragst, C.Grünberg, W.Lamm, H.-P.Boomgaarden u. W.Jugelt: Z. phys. Chem. (Leipzig) 255, 683 (1974).
147. F.Pragst, C.Grünberg, J.Knaack u. W.Jugelt: Z. phys. Chem. (Leipzig) 255, 696 (1974).
148. F.Pragst: Z. phys. Chem. (Leipzig) 256, 312 (1975).
149. F.Pragst, R.Ziebig, J.Kunze, W.Jugelt u. M.Krause: Z. phys. Chem. (Leipzig), im Druck.
150. F.Pragst: Electrochimica Acta, im Druck.
151. F.Pragst, G.Fabian, R.Ziebig u. W.Jugelt: Chem. phys. Letters, im Druck.
152. T.Matsumoto, M.Sato, S.Hirayama u. S.Uemura: Bull. chem. Soc. Jap. 44, 1450 (1971).
153. T.Matsumoto, M.Sato, S.Hirayama u. S.Uemura: Bull. chem. Soc. Jap. 46, 369 (1973).
154. M.Sato: Rev. Polarogr. 19, (3/4), 29 (1974); CA 81 57446 b.
155. T.Kihara, M.Sukigara u. D.Honda: J. electroanal. Chem. 47, 161 (1973).
156. T.Kihara, K.Yamashita, M.Sukigara u. K.Honda: Denki Kagaku 41, 889 (1973); CA 81, 77079 n.
157. T.Kihara u. K.Honda: in "Chemiluminescence and Bioluminescence" [3], S. 479 (1973).
158. K.Mori, N.Yamamoto u. H.Tsubomura: Bull. chem. Soc. Jap. 44, 2661 (1971).
159. M.Sano u. F.Egusa: Bull. chem. Soc. Jap. 41, 1490 (1968).
160. Vu Thien Han: C.R. Acad. Sci., Ser. B. 273, 777 (1971).
161. Vu Thien Han: C.R. Acad. Sci., Ser. B. 272, 1318 (1971).

162. Y. Angel u. R. Signore: C.R. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris, Ser. A, B, 266 B, 870 (1968).
163. B. Gosse u. J.-P. Gosse: J. chim. Phys. 1972, 886.
164. C.A. Parker u. G.D. Short: Trans. Faraday Soc. 63, 2619 (1967).
165. C.A. Parker u. G.D. Short: J. phys. Chem. 72 (8), 3071 (1968).
166. W.M. Bobr, Ju. I. Koslow u. G.E. Michailowski: Dokl. Akad. Nauk SSSR 175, 1159 (1967).
167. E.V. Dmitrieva u. O.N. Beizerova: Chim. Vysokomol. Soed. Neftechim. 1973, 11; CA 81, 18845.
168. E.V. Dmitrieva, O.N. Beizerova u. V.P. Kazakov: Novosti Elektrochim. Org. Soed., Tezisy Dokl., Vses. Soveshch. Elektrochim. Org. Soed. 8, 134 (1973); CA 82, 9539.
169. V.I. Vasilev u. R.F. Vasilev: Chim. Vys. Energ. 8, 500 (1974); CA 82, 49453 g.
170. E.V. Steblina u. V.I. Steblin: Ž. prikl. Spektrosk. 20, 304 (1974).
171. J.M. Bader u. T. Kuwana: J. electroanal. Chem. 10, 104 (1965).
172. T. Kuwana: in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 1, Herausgeber A.J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York 1966, Kap. 3.
173. A. Pighin: Canad. J. Chem. 51, 3467 (1973).
174. P.M. Schwartz, R.A. Blakeley u. B.B. Robinson: J. phys. Chem. 76, 1868 (1972).
175. B. Badger u. B. Brocklehurst: Nature (London) 219, 263 (1968).
176. D.L. Akins u. R.L. Birke: Chem. Phys. Lett. 29, 428 (1974).
177. G. Spiteller: "Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Geest & Portig, Leipzig 1966.
178. W. Benz: "Massenspektrometrie organischer Verbindungen", Geest & Portig, Leipzig 1969.
179. N. Knöpfel, Th. Obricht u. A. Schweig: Chemie in unserer Zeit 2, 65 (1971).
180. S.D. Worley: Chem. Rev. 71, 295 (1971).
181. H. Bock u. G. Ramsey: Angew. Chem. 85, 773 (1973).
182. F. Gerson: "High resolution E.S.R. Spectroscopy", J. Wiley and Sons Ltd., 1970; sowj. Ausgabe "MIR", Moskau 1973.
183. N.L. Holy u. J.D. Marcum: Angew. Chem. 83, 132 (1971).
184. M. Szwarc: in "Progress in physical organic Chemistry", Vol. 6, Herausgeber A. Streitwieser, jr. u. R.W. Taft, Interscience, New York 1968.
185. E.T. Kaiser u. L. Kevan (Herausgeber): "Radical Ions", Interscience New York-London-Sydney 1968.
186. F. Beck: "Elektroorganische Chemie", Akademie-Verlag, Berlin 1974.
187. M.M. Baizer (Herausgeber): "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, Inc., New York 1973.
188. L. Ebersson u. H. Schäfer: Fortschr. chem. Forsch. 21 (1971).

189. H.G.Gilde: "Electrolytically generated radicals", Meth. Free-Radical Chem. 3, 1-82 (1972).
190. A.P.Tomilow, S.G.Mairanowskii, M.Ja.Fioschin u. V.A.Smirnow: "Elektrochemie org. Verbindungen", Verlag Chimia, Leningrad 1968.
191. D.J.Pietrzyk: "Organic Polarography", Biannual Reviews in Anal. Chem. 46, 52 R (1974); 44, 457 R (1972); 42, 139 R (1970); 40, 195 R (1968) usw.
192. C.K.Mann: in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 3, Herausgeber A.J.Bard, Marcel Dekker, Inc., New York 1969.
193. M.P.Peover: Nature 191, 702 (1961).
194. M.K.Kalinowski: Chem. Phys. Letters 7, 55 (1970).
195. D.H.Geske u. A.H.Maki: J.Amer. chem. Soc. 82, 2671 (1960).
196. P.H.Rieger, I.Bernal, W.H.Reinmuth u. G.W.Fränkell: J.Amer. chem. Soc. 85, 683 (1973).
197. E.T.Seo, R.F.Nelson, J.M.Fritsch, L.S.Marcoux, D.W.Leedy u. R.N.Adams: J.Amer. chem. Soc. 88, 3498 (1966).
198. R.F.Nelson u. R.N.Adams: J.Amer. chem. Soc. 90, 3925 (1968).
199. K.Alwair u. J.Grimshaw: J. chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, 1811; weitere Literatur siehe dort.
200. S.Wawzonek u. S.M.Heilmann: J. electrochem. Soc. 121, 516 (1974).
201. L.R.Faulkner u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 91, 6497 (1969).
202. H.Tachikawa u. A.J.Bard: Chem. Phys. Letters 26, 10 (1974).
203. P.Čarsky u. R.Zahradnik: Fortschr. chem. Forsch. 43, 1 (1973).
204. R.Zahradnik u. P.Čarsky: in "Progress in physical organic Chemistry", Vol. 10, Herausgeber A.S.Streitwieser, jr. und R.W.Taft; John Wiley & Sons, Inc., New York 1973.
205. D.Distler u. G.Hohlneicher: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 74, 960 (1970).
206. M.E.Peover u. J.Davis: J. electroanal. Chem. 6, 46 (1963).
207. M.M.Kalinowski u. B.Tenderende-Guminska: J. electroanal. Chem. 55, 277 (1974); weitere Literatur siehe dort.
208. J.Heyrovsky u. J.Kuta: "Grundlagen der Polarographie", Akademie-Verlag, Berlin 1965.
209. R.S.Nicholson u. I.Shain: Anal. Chem. 36, 706 (1966).
210. A.N.Frumkin u. L.N.Nekrasov: Dokl. Akad. Nauk SSSR 126, 115 (1959).
211. L.Müller: Z. Chem. 12, 209 (1972).
212. A.C.Riddiford: in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Herausgeber P.Delahay, Vol. 4, S. 47 (1966).
213. J.Hahn, C.Dörfel, J.Eckert u. K.Schwabe: Chem. Tech. 26, 170 (1974).
214. F.Fragst u. W.Jugelt: Electrochim. Acta 15, 1769 (1970).

215. S.Andreae: Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1973.
216. M.Krause: Ingenieur-Abschlußarbeit, Ing.-Schule für Maschinenbau und Elektrotechnik, Berlin 1973.
217. R.A.Marcus: Ann. Rev. Phys. Chem. 15, 155 (1964).
218. R.A.Marcus: J. chem. Phys. 43, 679 (1965).
219. W.Siebrand u. D.F.Williams: J. chem. Phys. 49, 1860 (1968).
220. W.Siebrand: J. chem. Phys. 47, 2411 (1967).
221. R.L.deGroot u. G.J.Hoytink: J. chem. Phys. 46, 4524 (1967).
222. P.E.Kellog: J. chem. Phys. 44, 411 (1966).
223. G.W.Robinson u. R.P.Frosch: J. chem. Phys. 37, 1962 (1962).
224. G.J.Hoytink: Accounts Chem. Res. 2, 411 (1969).
225. W.Siebrand: J. chem. Phys. 44, 4055 (1966).
226. R.B.Woodward u. R.Hoffmann: "Die Erhaltung der Orbital-symmetrie", Geest u. Portig K.G., Leipzig 1970.
227. E.A.Chandross u. D.J.Freed: J.Amer. chem. Soc. 97, 1274 (1975).
228. C.A.Parker: "Photoluminescence of Solutions", Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1968, Kap. 2 D.
229. Th.Förster u. K.Kasper: Z. Elektrochem. 59, 977 (1955).
230. H.Leonhardt u. A.Weller: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67, 791 (1963).
231. C.A.Parker u. C.G.Hatchard: Trans. Faraday Soc. 59, 284 (1963).
232. C.A.Parker: Nature 200, 331 (1963).
233. C.A.Parker u. T.A.Joyce: Chem. Commun. 1966, 108 u. 1967, 144.
234. D.Rehm u. A.Weller: Z. phys. Chem. N.F. 69, 183 (1970).
235. V.Ja.Schlyapintoch, L.M.Postnikov, O.N.Karpuchin u. A.Ja.Veretil'nyi: Ž. phys. Chim. 37, 2374 (1963).
236. Kazakov: Ž. phys. Chim. 39, 1567 (1965).
237. N.Harvey: J. chem. Phys. 33, 1456 (1929).
238. T.Kuwana, B.Epstein u. E.Seo: J. phys. Chem. 67, 2243 (1963).
239. T.Kuwana: J. electroanal. Chem. 6, 164 (1963).
240. B.Epstein u. T.Kuwana: Photochem. Photobiol. 4, 1157 (1965).
241. B.Epstein u. T.Kuwana: J. electroanal. Chem. 15, 389 (1967).
242. B.Epstein u. T.Kuwana: Photochem. Photobiol. 6, 605 (1967).
243. R.T.Dufford, D.Nightingale u. L.W.Gaddum: J. Amer. chem. Soc. 49, 1858 (1927).
244. R.L.Bardsley u. D.M.Heroules: J.Amer. chem. Soc. 90, 4545 (1968).
245. G.Ahnström: Acta Chem. Scand. 15, 463 (1961).
246. B.Wowland, G.S.Springer u. M.G.Hill: J. Fluid. Mech. 24, 697 (1966).

247. P.O.Haugsjaa, A.Heller u. K.W.French: Chem. Phys. Letters 10, 130 (1971).
248. A.Heller, K.W.French u. P.O.Haugsjaa: Chem. Phys. Letters 10, 127 (1971).
249. A.Heller, K.W.French u. P.O.Haugsjaa: J. chem. Phys. 56, 2368 (1972).
250. M.Pope, H.P.Kallmann u. P.Magnate: J. chem. Phys. 38, 2042 (1963).
251. M.Sano, M.Pope u. H.P.Kallmann: J. chem. Phys. 43, 2920 (1965).
252. W.Helfrich u. W.G.Schneider: Phys. Rev. Lett. 14, 229 (1965).
253. W.Helfrich u. W.G.Schneider: J. chem. Phys. 44, 2902 (1966).
254. D.F.Williams u. M.Schadt: Proceedings of IEEE 58, 476 (1970); J. chem. Phys. 53, 3480 (1970).
255. J.Dresner u. A.M.Goodman: Proceedings of IEEE 58, 1868 (1970).
256. M.Kawabe, K.Masuda u. S.Namba: Jap. J. Appl. Phys. 10, 527 (1971).
257. J.Sworakowski, J.M.Thomas, D.F.Williams u. J.O.Williams: J. chem. Soc., Faraday Trans. II, 70, 676 (1974).
258. L.Knorr u. M.Laubmann: Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 1210 (1888).
259. F.Straus: Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1457 (1918).
260. R.H.Wiley, C.H.Jarboe, N.F.Hayes, E.Hansbury, J.T.Nielsen, P.X.Callahan u. M.C.Sellars: J. org. Chem. 23, 732 (1958).
261. G.Alsdorf: Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1965.
262. D.G.Perejaslowa, V.E.Bondarenko u. B.M.Krasowizkii: Chim. geterosikl. Soed. 1969, 114.
263. G.G.Belous u. V.D.Bezuglyi: Ž. anal. Chem. 18, 1250 (1963).
264. N.P.Schimanskaja, N.A.Lodygin u. W.D.Bezuglyi: Ž. obsch. Chim. 38, 929 (1968).
265. N.P.Schimanskaja, E.G.Burjakowskaja, W.D.Bezuglyi u. S.W.Zukerman: Ž. obsch. Chim. 38, 1676 (1968).
266. N.P.Schimanskaja, W.D.Bezuglyi u. V.D.Bondarenko: Ž. obsch. Chim. 39, 2171 (1969).
267. L.Ja.Kheifets, D.M.Alexandrowa, L.I.Kolotowa, N.P.Schimanskaja u. L.I.Dmitriewskaja: Ž. anal. Chim. 25, 1004 (1970).
268. J.Grimshaw u. J.Trocha-Grimshaw: J. chem. Soc., Perkin Trans. I 1974, 1383.
269. A.Wagner, C.W.Schellhammer u. S.Petersen: Angew. Chem. 78, 769 (1966).
270. T.Maruyama, M.Kawai, N.Kuroki u. K.Konishi: Kogyo Kagaku Zasshi 69, 86 (1966); CA 62, 13850 b.
271. S.R.Sandler u. K.C.Tsou: J. chem. Phys. 39, 1062 (1963).
272. E.G.Burjakowskaja, S.W.Zukerman, W.F.Lawruschin u. W.F.Podushailo: Ž. prikl. Spektrosk. 7, 738 (1967).
273. S.W.Zukerman, E.G.Burjakowskaja, O.A.Gunder, W.F.Lawruschin u. I.B.Petrowa: Ž. prikl. Spektrosk. 8, 135 (1968).

274. S.W.Zukerman, V.P.Maslennikowa, W.F.Lawruschin u. W.F.Podushailo: *Ž. prikl. Spektrosk.* 14, 1069 (1971).
275. M.D.Shattuck u. W.J.Weiche: Patent, Ger. Offen. 2401219 (Cl. G 03 g); CA 81, 113666 n (1974).
276. F.Pragst u. B.Siefke: *J. prakt. Chem.* 316, 267 (1974).
277. I.I.Grandberg u. A.N.Kost: *Ž. obsch. Chim.* 29, 658 (1959).
278. K.v.Auwers u. P.Heimke: *Liebigs Ann. Chem.* 458, 187 (1924).
279. R.Kuhn u. K.Henkel: *Liebigs Ann. Chem.* 549, 279 (1941).
280. L.I.Smith u. K.L.Howard: *J.Amer. chem. Soc.* 65, 159 (1943).
281. W.Ried u. R.Lantzsch: *Chem. Ber.* 102, 378 (1969).
282. I.Bhatnagar u. H.v.George: *Tetrahedron (London)* 24, 1293 (1968).
283. W.A.F.Gladstone u. R.O.Norman: *J. chem. Soc. (London)* C 1966, 1536.
284. L.Szücs, J.Đurinda, E.Mišikova, A.Brádlarová, M.Kaducova u. J.Heger: *Chem. Zvesti* 26, 354 (1972).
285. R.Huisgen, M.Seidel, G.Wallbillich u. H.Kupfer: *Tetrahedron (London)* 17, 3 (1962).
286. F.Straus, C.Muffat u. W.Heitz: *Ber. dtsoh. chem. Ges.* 51, 1457 (1918).
287. R.P.Dodwadmath u. T.C.Weeler: *Proc. Ind. Acad. Sci.* 2A, 438 (1935).
288. H.Ulrich, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1955.
289. L.Schrader: *Tetrahedron Letters* 31, 2977 (1971).
290. K.v.Auwers u. H.Voss: *Ber. dtsoh. chem. Ges.* 42, 4412 (1909).
291. K.v.Auwers u. A.Kreuder: *Ber. dtsoh. chem. Ges.* 58, 1968 (1925).
292. O.Neunhoeffer u. D.Rosahl: *Chem. Ber.* 86, 226 (1953).
293. E.E.Baroni u. K.A.Kovyržina: *Ž. obsch. Chim.* 33, 538 (1963).
294. E.E.Baroni, K.A.Kovyržina u. E.A.Andrejestschew: *Ž. obsch. Chim.* 30, 2002 (1960).
295. W.F.Lawruschin u. V.G.Titschenko: *Ž. obsch. Chim.* 32, 2262 (1962).
296. F.Pragst u. I.Schwertfeger: *J. prakt. Chem.* 316, 795 (1974).
297. F.Pragst u. W.Jugelt: *J. prakt. Chem.* 316, 981 (1974).
298. F.Pragst: *Z. Chem.* 14, 236 (1974).
299. F.Pragst, H.Köppel, W.Jugelt u. F.G.Weber: *J. electro-analyt. Chem.* 60, 323 (1975).
300. F.Pragst u. C.Böck: *J. electroanal. Chem.* 61, 47 (1975).
301. F.Pragst u. F.G.Weber: *J. prakt. Chem.*, im Druck.
302. F.Pragst u. B.Vieth: *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, im Druck.
303. L.Knorr: *Liebigs Ann. Chem.* 238, 200 (1887).
304. L.Knorr: *Ber. dtsoh. chem. Ges.* 26, 100 (1893).

305. A.E.Luzkij, A.V.Šepel u. E.V.Obuchova: Chim. geterosikl. Soed. 1967, 948.
306. E.G.Burjakovskaja, S.W.Zukerman u. W.F.Lawruschin: Ž. fiz. Chim. 43, 863 (1969).
307. S.W.Zukerman, E.W.Daniltschenko u. W.F.Lawruschin: Ž. prikl. Spektrosk. 20, 325 (1974).
308. R.F.Nelson: J. electroanal. Chem. 18, 329 (1968).
309. L.S.Marcoux, R.N.Adams u. S.W.Feldberg: J. phys. Chem. 73, 2611 (1969).
310. R.F.Nelson u. S.W.Feldberg: J. phys. Chem. 73, 2623 (1969).
311. R.Hand, M.Melicharek, D.I.Scoggin, R.Stotz, A.K.Carpenter u. R.F.Nelson: Coll. czech. chem. Comm. 36, 842 (1971).
312. S.Wawzonek u. T.W.McIntyre: J. electrochem. Soc. 114, 1025 (1967).
313. V.Dvořák, I.Němec u. J.Zýka: Mikrochem. J. 12, 99 (1967).
314. G.Neubert u. K.B.Prater: J. electrochem. Soc. 121, 745 (1974).
315. P.Knobloch: Coll. czech. chem. Comm. 37, 3356 (1972).
316. M.Breitenbach u. K.H.Heckner: J. electroanal. Chem. 33, 45 (1971).
317. J.F.Ambrose u. R.F.Nelson: J. electrochem. Soc. 115, 1159 (1968).
318. F.Pragst, W.Hübner u. W.Jugelt: J. prakt. Chem. 312, 105 (1970).
319. W.Jugelt, W.Lamm u. F.Pragst: J. prakt. Chem. 314, 193 (1972).
320. K.Bechgaard u. V.D.Parker: J.Amer. chem. Soc. 94, 4749 (1972).
321. A.Ronlán, O.Hammerich u. V.D.Parker: J.Amer. chem. Soc. 95, 7132 (1973).
322. A.Ronlán, K.Bechgaard u. V.D.Parker: Acta Chem. Scand. 27, 2375 (1973).
323. A.Ronlán u. V.D.Parker: J. org. Chem. 39, 1014 (1974).
324. J.R.Falck, L.L.Miller u. F.R.Stermitz: J.Amer. chem. Soc. 96, 2981 (1974).
325. J.D.Stuart u. W.E.Ohnesorge: J. electroanal. Chem. 30, App. 11 (1971).
326. K.Nyberg: Acta chem. Scand. 25, 534 (1971).
327. K.Nyberg: Acta chem. Scand. 25, 2983 (1971).
328. K.Nyberg: Acta chem. Scand. 24, 1609 (1970).
329. P.A.Malachesky, L.S.Marcoux u. R.N.Adams: J. phys. Chem. 70, 4068 (1966).
330. S.Karp: J. phys. Chem. 72, 1082 (1968).
331. S.W.Feldberg: in "Electroanalytical Chemistry", Vol 3, Herausgeber A.J.Bard, Marcel Dekker, New York 1969.
332. O.Dimroth: Angew. Chem. 46, 571 (1933).

333. K.Schwabe u. H.Berg: Z. phys. Chem. (Leipzig) 204, 78 (1955).
334. H.Berg: Chem. Techn. 8, 5 (1956).
335. W.Jugelt u. F.Pragst: Tetrahedron (London) 24, 5123 (1968).
336. L.Berseck, W.Jugelt, F.Pragst u. D.Schmidt: J. prakt. Chem. 312, 117 (1970).
337. H.C.Brown u. Y.Okamoto: J.Amer. chem. Soc. 80, 4979 (1958).
338. O.W.Howarth u. G.K.Fraenkel: J.Amer. chem. Soc. 88, 4514 (1968).
339. H.R.Snyder, F.Verbanac u. D.B.Bright: J.Amer. chem. Soc. 74, 3243 (1951).
340. Th.Curtius u. F.Wirsing: J. prakt. Chem. [2] 50, 531 (1894).
341. E.Fischer u. O.Knoevenagel: Liebigs Ann. Chem. 239, 196 (1887).
342. L.Marchetti, M.Poloni u. L.Greci: Gaz. Chim. Ital. 104, 321 (1974).
343. D.C.Iffland, M.P.Aneny u. D.J.Weber: J. chem. Soc. [London] (C), 1969, 1703.
344. A.J.Bard, K.S.V.Santhanam, J.T.Maloy, J.Phelps u. L.O.Wheeler: Discuss. Faraday Soc. 45, 167 (1968).
345. R.Dietz u. M.E.Peover: Discuss. Faraday Soc. 45, 154 (1968).
346. H.A.Staab: "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S. 376-385.
347. O.G.Kornejewa u. L.M.Kuzyna: Ž. prikl. Spektrosk. 18, 834 (1973).
348. A.N.Kost u. I.I.Grandberg: in "Advances in heterocyclic Chemistry", Vol. 6, Herausgeber A.R.Katritzki, Academic Press, New York-London 1966, 384 ff.
349. P.Carbon, G.Barbey, A.Dupré u. C.Caullet: Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 768.
350. G.Hanning, V.D.Parker u. R.N.Adams: J.Amer. chem. Soc. 91, 4584 (1969).
351. U.Svanholm u. V.D.Parker: Acta Chem. Scand. 27, 1454 (1973).
352. R.E.Sioda: J. phys. Chem. 72, 2322 (1968).
353. L.Marcoux: J.Amer. chem. Soc. 93, 537 (1971).
354. H.H.Adam u. T.A.Joslin: J. electroanal. Chem. 58, 393 (1975) u. persönliche Mitteilung.
355. H.N.Blount: J. electroanal. Chem. 42, 271 (1973).
356. A.Hassner u. M.J.Michelson: J. org. Chem. 27, 3974 (1962).
357. R.Sustmann, R.Huisgen u. H.Huber: Chem. Ber. 100, 1802 (1967).
358. J.L.Aubagnac, P.Bouchet, J.Elguero, R.Jaquier u. C.Marzin: J. chim. Phys. 64, 1649 (1967), CA 69, 35223.
359. J.Elguero u. C.Marzin: Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 3466.
360. H.Ferres u. W.J.Jackson: Chem. Comm. 1969, 261.
361. I.I.Grandberg, W.P.Ting u. A.N.Kost: Ž. obsch. Chim. 31, 941 (1961).

362. T.Nishiwaki: J. chem. Soc. (London) (B) 1967, 883.
363. K.v.Auwers u. F.Bergmann: Liebigs Ann. Chem. 472, 287 (1929).
364. J.Elguero, R.Jaquier u. D.Tizane: Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 3866.
365. S.Hünig: Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).
366. S.Hünig: Pure and Appl. Chem. 15, 109 (1967).
367. S.Hünig u. G.Sauer: Liebigs Ann. Chem. 748, 173 (1971).
368. S.Hünig, G.Kiesslich, F.Linhart u. H.Schlaf: Liebigs Ann. Chem. 752, 196 (1971).
369. S.Hünig, D.Scheutzow u. H.Schlaf: Liebigs Ann. Chem. 765, 126 (1972).
370. S.Hünig, G.Kiesslich, H.Quast u. D.Scheutzow: Liebigs Ann. Chem. 1973, 310.
371. S.Hünig, B.J.Garner, R.Ruider u. W.Schenk: Liebigs Ann. Chem. 1973, 1036.
372. S.Hünig: Chimia 27, (1973), Heft 12, Autoreferat.
373. S.Hünig, D.Scheutzow, P.Čarsky u. R.Zahradnik: J. phys. Chem. 73, 335 (1971).
374. S.Hünig, D.Scheutzow, H.Schlaf u. H.Püttler: Liebigs Ann. Chem. 1974, 1436.
375. J.T.Cooper u. W.F.Forbes: Can. J. Chem. 46, 1158 (1968).
376. B.Badger u. B.Brocklehurst: Trans. Faraday Soc. 65, 2576, 2582 u. 2588 (1969).
377. W.E.Bondarenko, D.G.Perejaslowa u. B.M.Krasowitzkii: Ž. prikl. Spektrosk. 13, 522 (1970).
378. L.Michaelis, M.P.Schubert u. S.Granik: J.Amer. chem. Soc. 61, 1981 (1939).
379. W.H.Hamill: in "Radical Ions" [185], S. 321.
380. J.Wheeler u. R.F.Nelson: J. phys. Chem. 77, 2490 (1973).
381. W.Lamm, F.Pragst u. W.Jugelt: J. prakt. Chem., im Druck.
382. S.Hünig, H.Balli, H.Conrad u. A.Schott: Liebigs Ann. Chem. 676, 36 (1964).
383. R.J.Jones, M.J.Drews, J.K.Johnson u. P.S.Wong: J.Amer. chem. Soc. 94, 4595 (1972).
384. A.Stanienda: Naturwissenschaften 47, 512 (1960).
385. E.S.Pysh u. N.C.Yang: J. Amer. chem. Soc. 85, 2124 (1963).
386. M.E.Peover: Electrochim. Acta 13, 1083 (1968) und dort aufgeführte Literaturzitate.
387. H.Miyazaki, T.Kubota u. M.Yamakawa: Bull. chem. Soc. Jap. 45, 780 (1972).
388. H.H.Jaffé u. M.Orchin: "Theory and application of ultra-violet spectroscopy", J.Wiley and Sons, Inc., New York 1964, S. 256 u. 588.
389. L.M.Kuzyna. L.W.Wojewoda u. L.D.Kornilowskaja: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 18, 520 (1965).

390. L.M.Kuzyna, L.W.Wojewoda, W.G.Tistschenko u. A.W.Schepel: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 26, 168 (1969).
391. S.W.Zukerman, E.G.Burjakowskaja u. W.F.Lawruschin: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 26, 541 (1969).
392. S.W.Zukerman, W.P.Maslennikowa, W.E.Bondarenko u. W.F.Lawruschin: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 28, 914 (1970).
393. O.G.Kornejewa, L.M.Kuzyna u. W.G.Tistschenko: Ž. prikl. Spektrosk. 14, 288 (1971).
394. L.A.Isatschenko, A.M.Sarschewskij, N.A.Lodygin u. S.A.Ilina: Ž. prikl. Spektrosk. 19, 882 (1973).
395. M.Uehara u. J.Nakaya: Bull. chem. Soc. Jap. 43, 3136 (1970).
396. S.F.Kilin u. I.M.Rosman: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 6, 70 (1959).
397. E.A.Andrejestschew u. I.M.Rosman: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 8, 828 (1960).
398. I.M.Rosman: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 10, 354 (1961).
399. S.F.Kilin u. I.M.Rosman: Opt. Spektrosk. 17, 705 (1964).
400. S.R.Sandler, S.Loshaek, E.Broderik u. K.Tsou: J. phys. Chem. 66, 404 (1962).
401. I.I.Kalosha, W.P.Maslennikowa u. S.W.Zukerman: Ž. prikl. Spektrosk. 15, 960 (1971).
402. S.W.Zukerman, E.V.Daniltschenko u. W.F.Lawruschin: Ž. prikl. Spektrosk. 20, 325 (1974).
403. R.N.Nurmuchametow u. W.G.Tistschenko: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 23, 83 (1967).
404. R.N.Nurmuchametow, N.A.Lodygin u. G.I.Grischina: Opt. Spektrosk. (UdSSR) 25, 222 (1968).
405. D.G.Perejaslowa, W.T.Skripkina, B.M.Krasowizkij u. G.G.Jakobson: Isv. Sib. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1974, 83.
406. I.H.Leaver u. G.C.Ramsay: Aust. J. Chem. 22, 1899 (1969).
407. I.H.Leaver: Mol. Photochem. 5, 411 (1973).
408. I.H.Leaver u. D.E.Rivett: Mol. Photochem. 6, 113 (1974).
409. Z.Raciszewski u. J.F.Stephen: J.Amer. chem. Soc. 91, 4388 (1969).
410. A.S.Karimowa, W.G.Botscharow, K.A.Botschenkowa u. P.I.Petrowitsch: Ž. prikl. Spektrosk. 11, 848 (1969).
411. J.R.Zdysiewicz: Aust. J. Chem. 25, 2631 (1972).
412. L.A.Isatschenko, N.A.Lodygin, A.M.Sarschewskij u. T.I.Strelkowa: Ž. prikl. Spektrosk. 19, 294 (1973).
413. L.A.Isatschenko, A.M.Sarschewskij u. T.I.Strelkowa: Ž. prikl. Spektrosk. 21, 82 (1974).
414. O.Neunhoeffer u. D.Rosahl: Z. Elektrochem. 57, 81 (1953).
415. O.Neunhoeffer u. H.Ulrich: Z. Elektrochem. 59, 122 (1955).
416. O.Neunhoeffer u. H.Ulrich: Chem. Ber. 88, 1123 (1955).
417. O.Neunhoeffer, G.Alsdorf u. H.Ulrich: Chem. Ber. 92, 252 (1959).

418. K.H.Grellmann, A.R.Watkins u. A.Weller: J. phys. Chem. 76, 469 (1972) und dort angegebene Literaturzitate.
419. W.Lamm, W.Jugelt u. F.Pragst: J. prakt. Chem. 317, 284 (1975).
420. W.C.Sumpter u. F.M.Miller: "Heterocyclic Compounds with Carbazole and Indole Systems", S. 70, Interscience Publ. New York 1954.
421. W.Borsche, A.Witte u. W.Bothe: Liebigs Ann. Chem. 359, 49 (1908).
422. I.I.Grandberg, L.D.Beljaeva u. L.B.Dimitrew: Chim. geterosikl. Soed. 1971, 58.
423. C.A.Parker u. W.J.Barnes: Analyst 82, 606 (1957).
424. E.J.Bowen u. J.H.D.Eland: Proc. chem. Soc. (London) 1963, 202.
425. K.H.Grellmann, G.H.Shermann u. H.Linschitz: J.Amer. chem. Soc. 85, 1881 (1963).
426. H.Linschitz u. K.H.Grellmann: J.Amer. chem. Soc. 86, 303 (1964).
427. H.Shizuka, Y.Takayama, I.Tanaka u. T.Morita: J.Amer. chem. Soc. 92, 7270 (1970).
428. E.W.Förster u. K.H.Grellmann: J.Amer. chem. Soc. 94, 634 (1972).
429. E.W.Förster u. K.H.Grellmann: Chem. Phys. Letters 14, 536 (1972).
430. E.W.Förster, K.H.Grellmann u. H.Linschitz: J.Amer. chem. Soc. 95, 3108 (1973).
431. G.Fischer, E.Fischer, K.H.Grellmann, H.Linschitz u. A.Temizer: J.Amer. chem. Soc. 96, 6267 (1974).
432. W.Caruthers: Chem. Commun. 1966, 273.
433. C.Wentrup u. M.Gaujaz: Helv. chim. Acta 54, 2108 (1971).
434. M.Grotta, G.J.Riggle u. E.A.Bearse: J. org. Chem. 26, 1509 (1961).
435. K.H.Grellmann: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 827 (1965).
436. G.E.K.Branch u. J.F.Smith: J.Amer. chem. Soc. 42, 2405 (1920).
437. G.E.K.Branch u. W.W.Hall: J.Amer. chem. Soc. 46, 483 (1924).
438. W.H.Perkin, jun., u. S.H.Tucker: J. chem. Soc. (London) 1921, 216.
439. J.McLinstock u. S.H.Tucker: J. chem. Soc. (London) 1927, 1214.
440. M.Kuroki: Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi 23, 447 (1965); CA 63, 4238 d (1965).
441. S.H.Tucker: J. chem. Soc. (London) 1926, 3033.
442. P.Maitland u. S.H.Tucker: J. chem. Soc. (London) 1927, 1388.
443. B.Robinson: Nature 210, 520 (1966).
444. P.Beresford, D.H.Iles, L.J.Kricka u. A.Ledwith: J. chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2760 (1974).
445. W.A.Waters u. J.E.White: J. chem. Soc. C (London) 1968, 740.

446. R.Reynolds, L.L.Line u. R.F.Nelson: J.Amer. chem. Soc. 96, 1087 (1974).
447. L.Horner u. J.Haute: Chem. Ber. 101, 2921 (1968).
448. M.Matschiner, L.Krause u. F.Krech: Z. anorg. allg. Chem. 373, 1 (1970).
449. G.Schiavon, S.Zecchin, G.Cogoni u. G.Bontempelli: J. electroanal. Chem. 48, 425 (1973).
450. G.Tomaschewski: Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin 1964.
451. W.Schäfer u. A.Schweig: Angew. Chem. 84, 898 (1972).
452. J.P.Coleman, M.Fleischmann u. D.Pletcher: Electrochim. Acta 18, 331 (1973).
453. E.L.Colichman u. S.K.Liu: J.Amer. chem. Soc. 76, 913 (1954).
454. W.E.Bartle u. B.R.Eggins: Chem. Comm. 9, 934 (1968).
455. F.G.Drakesmith: J. chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, 187.
456. A.M.Doyle, A.E.Pedler u. J.C.Tatlow: J. chem. Soc. (C) 1968, 2740.
457. A.M.Doyle, C.R.Patrick u. A.E.Pedler: J. electroanal. Chem. 33, 29 (1971).
458. A.M.Doyle u. A.E.Pedler: J. chem. Soc. (C) 1971, 285.
459. B.H.Campbell: Anal. Chem. 44, 1662 (1972).
460. K.J.Houser, D.E.Bartak u. M.D.Hawley: J.Amer. chem. Soc. 95, 6033 (1973).
461. R.F.Nelson, A.K.Carpenter u. E.T.Seo: J. electrochem. Soc. 120, 206 (1973).
462. P.Carrahar u. G.Drakesmith: Chem. Comm. 1968, 1562.
463. J.P.Coleman, H.J.Gilde, J.H.P.Utley u. B.C.L.Weedon: Chem. Comm. 1970, 738.
464. E.A.Chandross u. H.T.Thomas: Chem. Phys. Letters 9, 393 (1971).
465. T.Okada, T.Fujita, M.Kubota, S.Masaki, N.Mataga, R.Ide, Y.Sakata u. S.Misumi: Chem. Phys. Letters 14, 563 (1972).
466. R.Ide, A.Sakata, S.Misumi, T.Okada u. N.Mataga: Chem. Comm. 1972, 1009.
467. M.Itoh, T.Mimura, H.Usui u. T.Okamoto: J.Amer. chem. Soc. 95, 4388 (1973).
468. M.Itoh, T.Mimura u. T.Okamoto: Bull. chem. Soc. Japan 47, 1078 (1974).
469. T.J.Chuang, R.J.Cox u. K.B.Eisenthal: J.Amer. chem. Soc. 96, 6829 (1974).
470. K.B.Eisenthal: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 78, 1105 (1974).
471. H.Knibbe, D.Rehm u. A.Weller: Z. phys. Chem. N.F. 56, 95 (1967).
472. P.N.Craig u. C.L.Zirkle: U.S.P. 3622630 (1971); CA 76, 59317 f (1972).

473. E.Berliner: J.Amer. chem. Soc. 66, 533 (1944).
474. A.Zweig, J.E.Lancaster, M.T.Neglia u. W.H.Jura: J.Amer. chem. Soc. 86, 4130 (1964).
475. A.Zweig, W.G.Hodgson u. W.H.Jura: J.Amer. chem. Soc. 86, 4124 (1964).
476. J.-P.Billon: Ann. Chimie 7, 183 (1962).
477. B.A.Kowert, L.Marcoux u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 94, 5538 (1972).
478. D.Rehm u. A.Weller: Israel J. Chem. 8, 259 (1970).
479. G.Porter: Angew. Chem. 80, 882 (1968).
480. E.Clar u. M.Zander: Chem. Ber. 89, 749 (1956).
481. D.F.Evans: J. chem. Soc. 1957, 1351.
482. M.J.Drews, P.S.Wong u. P.R.Jones: J.Amer. chem. Soc. 94, 9122 (1972).
483. W.G.Herkstroeter, A.A.Lamola u. G.S.Hammond: J.Amer. chem. Soc. 86, 4537 (1964).
484. D.S.McClure: J. chem. Phys. 17, 905 (1949).
485. D.Rehm u. A.Weller: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 73, 834 (1969).
486. E.Clar u. W.Willicks: J. chem. Soc. (London) 1958, 942.
487. A.Nakajima u. H.Akamatu: Bull. chem. Soc. Jap. 42, 3030 (1969).
488. S.H.Tucker: J. chem. Soc. (London) 1958, 1462.
489. J.Heyrovsky u. R.Kalvoda: "Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom", Akademie-Verlag Berlin 1960.
490. F.Pragst u. W.Jugelt: Electrochim. Acta 15, 1543 (1970).
491. J.S.Brinen u. J.G.Karen: Chem. Phys. Letters 2, 671 (1968).
492. T.Kuwana, D.E.Bublitz u. G.Hoh: J.Amer. chem. Soc. 82, 5811 (1960).
493. D.W.Hall u. C.D.Russel: J.Amer. chem. Soc. 89, 2316 (1967).
494. H.Hennig u. O.Gürtler: J. organometal. Chem. 11, 307 (1968).
495. A.T.Armstrong, F.Smith, E.Elder u. P.McClynn: J. chem. Phys. 46, 4321 (1967).
496. J.J.Smith u. B.Meyer: J. chem. Phys. 48, 5436 (1972).
497. A.J.Fry, R.S.H.Liu u. G.S.Hammond: J.Amer. chem. Soc. 88, 4781 (1966).
498. E.Lippert, W.Nägele, I.Seibold-Blankenstein, U.Staiger u. W.Voss: Z. anal. Chem. 170, 1 (1959).
499. A.E.Brodski, L.L.Gordienko u. L.S.Degtiarev: Electrochim. Acta 13, 1095 (1968).
500. R.F.Michelli u. P.J.Elving: J.Amer. chem. Soc. 90, 1989 (1968).
501. M.K.Kalinowski: Bull. Acad. Pol. Sci. 18, 685 (1970).
502. G.Farnia, A.Romanin, G.Capobianco u. F.Torzo: J. electroanal. Chem. 33, 31 (1971).

503. M.B.Rubin: Fortschr. chem. Forsch. 13, 251 (1969-70).
504. H.L.J.Bäckström u. K.Sandros: Acta Chem. Scand. 12, 823 (1958).
505. H.L.J.Bäckström u. K.Sandros: Acta Chem. Scand. 14, 48 (1960).
506. H.L.J.Bäckström u. K.Sandros: Acta Chem. Scand. 16, 958 (1962).
507. C.A.Parker, C.Hatchard u. T.A.Joyce: Nature 205, 1282 (1965).
508. H.Rau: Angew. Chem. 85, 248 (1973).
509. G.H.Aylward, J.L.Garnett u. J.H.Sharp: Anal. Chem. 39, 457 (1967).
510. J.L.Sadler u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 90, 1979 (1968).
511. S.Millefiori: Rio. Sci. Roma 39, 616 (1969).
512. K.G.Boto u. F.G.Thomas: Aust. J. Chem. 24, 975 (1971) u. 26, 1251 (1973).
513. G.Klopman u. N.Doddapaneni: J. phys. Chem 78, 1825 (1974).
514. E.Fischer: J.Amer. chem. Soc. 90, 796 (1968).
515. L.B.Jones u. G.S.Hammond: J.Amer. chem. Soc. 87, 4219 (1965).
516. J.Griffith: Chem. Soc. Reviews 1, 481 (1972).
517. D.Bontschev u. E.Ratschin: Mh. Chem. 101, 1454 (1970).
518. D.L.Beveridge u. H.H.Jaffé: J.Amer. chem. Soc. 88, 1948 (1966).
519. E.Gird u. A.T.Balaban: J. electroanal. Chem. 4, 48 (1962).
520. A.T.Balaban, C.Bratu u. C.N.Rentea: Tetrahedron 20, 265 (1964).
521. V.A.Palchikov, Ju.A.Zhdanov u. G.N.Dorofeenko: Ž. org. Chim. 1, 1171 (1965).
522. I.Degani u. C.Vincenzi: Boll. Sci. Fac. Ind. Bologna 25, 77 (1967), CA 68, 114369 m.
523. L.A.Polyakova, K.A.Bilewich, N.N.Babnov, G.N.Dorofeenko u. O.Ju.Bilewich: Dokl. Akad. Nauk SSSR 212, 370 (1973).
524. K.Cornow u. Ph.C.Radlick: J. org. Chem. 26, 2261 (1961).
525. R.S.Searle, J.L.R.Williams, D.E.De Meyer u. J.C.Doty: Chem. Comm. 1967, 1165.
526. G.V.Boyd u. N.Singer: Tetrahedron 21, 1263 (1965).
527. W.W.Greig u. J.W.Rogers: J. electrochem. Soc. 117, 1141 (1970).
528. G.L.Smith u. J.W.Rogers: J. electrochem. Soc. 118, 1089 (1971).
529. D.Schmidt: Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1974.
530. A.Weller: Proc. 5th. Nobel Symposium, Stockholm, Wiley-Interscience 1967, S. 413.
531. A.Weller: Pure Appl. Chem. 16, 115 (1968).
532. J.Birks: "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, New York 1970.

533. N.Mataga u. T.Kubota: "Molecular Interactions and Electronic Spectra", Marcel Dekker, New York 1970.
534. B.Stevens: Advan. Photochem. 8, 161 (1971).
535. A.Lablache-Combier: Bull. Chim. Soc. Fr. 1972, 4791.
536. H.Knibbe, D.Rehm u. A.Weller: Ber. Bunsenges. phys. Chem. 73, 839 (1969).
537. J.B.Birks, G.J.Dyson u. I.H.Muro: Proc. Roy. Soc. [London] A 275, 575 (1963).
538. W.R.Ware u. H.P.Richter: J. chem. Phys. 48, 1595 (1968).
539. N.Mataga u. K.Ezumi: Bull. chem. Soc. Jap. 40, 1355 (1967).
540. N.Mataga, T.Okada u. N.Yamamoto: Bull. chem. Soc. Jap. 39, 2562 (1966).
541. N.Mataga, T.Okada u. H.Oohari: Bull. chem. Soc. Jap. 39, 2563 (1966).
542. N.Mataga, T.Okada u. N.Yamamoto: Chem. Phys. Letters 1, 119 (1967).
543. N.Mataga, T.Okada u. N.Yamamoto: J. chem. Phys. 49, 4717 (1968).
544. A.Nakajima: Bull. chem. Soc. Jap. 42, 3409 (1969).
545. N.Nakashima, N.Mataga, F.Ushio u. C.Yamanaka: Z. phys. Chem. NF 79, 150 (1972).
546. N.Nakashima, N.Mataga u. C.Yamamoto: Int. J. chem. Kin. 5, 833 (1973).
547. H.Beens, H.Knibbe u. A.Weller: J. chem. Phys. 47, 1183 (1967).
548. H.Beens, K.Rölling, F.P.Schäfer u. A.Weller: J. chem. Phys. 47, 1184 (1967).
549. Y.Taniguchi, Y.Nishina u. N.Mataga: Bull. chem. Soc. Jap. 45, 764 (1972).
550. Y.Taniguchi u. N.Mataga: Chem. Phys. Letters 13, 596 (1972).
551. C.R.Goldschmidt, R.Potashnik u. M.Ottolenghi: J. phys. Chem. 75, 1025 (1971).
552. C.R.Goldschmidt u. M.Ottolenghi: Chem. Phys. Letters 4, 570 (1970).
553. M.Ottolenghi: Accounts chem. Res. 6, 153 (1973).
554. H.Leonhardt u. A.Weller: Z. phys. Chem. NF 29, 277 (1961).
555. H.Knibbe, D.Rehm u. A.Weller: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 257 (1968).
556. K.H.Grellmann, A.R.Watkins u. A.Weller: J. phys. Chem. 76, 3132 (1972).
557. R.J.McDonald u. B.K.Selinger: Mol. Photochem. 3, 99 (1971).
558. N.Orbach, J.Norros u. M.Ottolenghi: J. phys. Chem. 77, 2831 (1973).
559. R.Potashnik, C.R.Goldschmidt, M.Ottolenghi u. A.Weller: J. chem. Phys. 55, 5344 (1971).

560. H.Beens, H.Möhwald, D.Rehm, E.Sackmann u. A.Weller: Chem. Phys. Letters 8, 341 (1971).
561. J.K.Roy, F.A.Carroll u. D.G.Whitten: J.Amer. chem. Soc. 96, 6349 (1974).
562. H.Beens u. A.Weller: in "Molecular Luminescence", Herausgeber E.C.Lim; Benjamin, Inc., New York 1969.
563. S.Matsumoto, S.Nagakura, Y.Shimozato, H.Hayashi u. J.Nakamura: Bull. chem. Soc. Jap. 47, 604 (1974).
564. G.N.Taylor, E.A.Chandross u. A.H.Schiebel: J.Amer. chem. Soc. 96, 2693 (1974).
565. F.Hirayama: J. chem. Phys. 42, 3163 (1965).
566. W.Klöpper: Chem. Phys. Letters 4, 193 (1969).
567. W.Klöpper: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 693 (1970).
568. G.E.Johnson: J. chem. Phys. 61, 3002 (1974).
569. E.A.Chandross u. C.J.Dempster: J.Amer. chem. Soc. 92, 3586 (1970).
570. W.Klöpper: in "Org. Mol. Photophys."; Herausgeber J.B.Birks, 1973, S. 357.
571. C.Rulliere u. M.M.Denariez-Roberge: Canad. J. Chem. 52, 1339 (1974).
572. T.J.Chuang u. K.B.Eisenthal: J. chem. Phys. 59, 2140 (1973).
573. W.Becker, S.Dähne, K.Teuchner u. K.Seliger: Exp. Techn. Phys. 1975 (im Druck).
574. O.Schnepp u. M.Levy: J.Amer. chem. Soc. 84, 174 (1962).
575. I.B.Berlman: "Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules", Academic Press, New York 1965.
576. Su Moon Park u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 97, 2979 (1975).
577. M.J.S.Dewar, J.A.Hashmall u. N.Trinajstić: J.Amer. chem. Soc. 92, 5555 (1970).
578. V.Podany u. A.Vachalkova: Neoplasma 20, 631 (1973).
579. S.Menzel: Z. phys. Chem. 125, 195 (1926).
580. F.Pruckner u. B.Witkop: Liebigs Ann. Chem. 554, 130 (1943).
581. G.N.Lewis u. M.Kasha: J.Amer. chem. Soc. 66, 2100 (1944).
582. R.C.Clemo u. D.G.I.Felton: J. chem. Soc. 1952, 558 u. 568.
583. M.Zander u. W.H.Franke: Chem. Ber. 99, 2449 (1966).
584. M.Zander: Z. Naturforsch. 23a, 950 (1968).
585. M.Zander: Z. Naturforsch. 24a, 254 (1969).
586. M.Zander: Z. Naturforsch. 25a, 440 (1970).
587. F.Schneider u. M.Zander: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 887 (1971).
588. M.Zander: Z. anal. Chem. 263, 19 (1973).
589. M.Zander: Z. Naturforsch. 25a, 1521 (1970).
590. M.Zander: Z. Naturforsch. 29a, 979 (1974).

591. G.Favani, A.Gamba, D.Grasso u. S.Millefiori: Trans. Faraday Soc. 67, 3139 (1971).
592. A.W.Perry, P.Tidwell, J.J.Cetorelli u. J.D.Winefordner: Anal. Chem. 43, 781 (1971).
593. J.E.Adams, W.W.Mantulin u. R.Huber: J.Amer. chem. Soc. 95, 5477 (1973).
594. J.D.Littlehailes u. B.J.Woodhall: Discuss. Faraday Soc. 1968, 187.
595. J.S.Mayell u. A.J.Bard: J.Amer. chem. Soc. 85, 421 (1963).
596. O.R.Brown u. E.R.Gonzalez: J. electroanal. Chem. 35, 13 (1972).
597. P.Züman: "Substituent Effects in Organic Polarography", Plenum Press, New York 1967.
598. O.Gürtler u. S.Dähne: Z. phys. Chem. (Leipzig) 255, 501 (1974).
599. F.Fragst: Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin 1966.
600. N.M.Atherton, R.Dietz u. J.Ockwell: J. chem. Soc. (A) 1967, 771.
601. I.B.Berlman: J. phys. Chem. 74, 3085 (1970).
602. I.B.Berlman, O.J.Steingraber u. H.O.Wirth: J.Amer. chem. Soc. 90, 566 (1968).
603. H.V.Drushel u. A.L.Sommers: Anal. Chem. 38, 10 (1966).
604. E.Lippert: Z. Elektrochemie 61, 962 (1957).
605. S.G.Schulman: Rev. anal. Chem. 1, 85 (1971).
606. C.J.M.Brugman, R.P.H.Rettschnick u. G.J.Hoytink: Chem. Phys. Letters 8, 263 (1971).
607. R.A.Caldwell u. R.E.Schwerzel: J.Amer. chem. Soc. 94, 1035 (1972).
608. R.E.Schwerzel u. R.A.Caldwell: J.Amer. chem. Soc. 95, 1382 (1973), weitere Literatur siehe dort.

Herrn Doz. Dr. W. Jugelt, Herrn Doz. Dr. K.-H. Heckner und Herrn Prof. Dr. R. Landsberg gilt mein aufrichtiger Dank für die großzügige Förderung dieser Arbeit, für die in zahlreichen wissenschaftlichen Gesprächen erhaltenen wertvollen Anregungen und für die stets gewährte Unterstützung in allen den Fortgang der Untersuchungen betreffenden Fragen.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben in entscheidendem Maße beigetragen: Herr Dipl.-Chem. Wilfried Lamm, Herr Dipl.-Chem. Hans-Jürgen Hamann, Frau Dipl.-Chem. Johanna Knaack, Frau Dipl.-Chem. Ingeborg Schwertfeger, Frl. Dipl.-Lehrerin Doris Beier, Frl. Dipl.-Lehrerin Rosemarie Blümke, Herr Dipl.-Chem. Hartmut Schwarz, Frl. Dipl.-Chem. Claudia Grünberg, Herr Dipl.-Chem. Siegfried Andreas, Herr Dipl.-Chem. Ulrich Meyer, Herr Dipl.-Chem. Hans-Peter Boomgaarden, Herr Ing. Meinrad Krause, Herr Dipl.-Chem. Jürgen Kunze, Frl. Dipl.-Chem. Christine Böck, Herr Dipl.-Chem. Reinhard Ziebig, Herr Dipl.-Chem. Detlev Schmidt, Frl. Dipl.-Chem. Bärbel Vieth und Herr Dr. Gerd Fabian. Große Teile der Arbeit entstanden unter der fleißigen und gewissenhaften Mitarbeit von Frau Bärbel Siefke. Ihnen allen sowie den vielen Studenten und Angestellten der Sektion Chemie, die durch Anfertigung von Präparaten, durch ihr handwerkliches Geschick oder in anderer Weise eine wertvolle Hilfe darstellten, möchte ich herzlich danken.

Lebenslauf

Ich, Fritz Pragst, wurde am 9.9. 1941 als Sohn des Lehrers Fritz Pragst und seiner Ehefrau Käte Pragst, geb. Hacker, in Stove, Krs. Schönberg, geboren. 1948 wurde ich in Stove eingeschult. 1953 bis 1956 besuchte ich die Zentralschule Carlow und nach dem Abschluß der 8. Klasse ab 1956 die "Heinrich-Heine-Oberschule" in Gadebusch, wo ich 1960 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend arbeitete ich ein Jahr im Phosphorbetrieb des VEB Stickstoffwerk Piesteritz. Ab 1961 studierte ich an der Humboldt-Universität zu Berlin Chemie und schloß das Studium 1966 mit der Arbeit "Elektrochemische Reduktion von Porphyrinen und Porphyrin-Metallkomplexen" und dem Diplomexamen ab.

Seit September 1966 war ich als wissenschaftlicher Assistent und seit März 1970 als wissenschaftlicher Oberassistent an der Sektion Chemie der Humboldt-Universität tätig. Von 1966 bis 1969 führte ich Untersuchungen über die elektrochemische Oxydation aliphatischer Diazoverbindungen durch und promovierte 1969 mit einer Dissertation dieser Thematik zum Dr. rer. nat.

Mein besonderes Interesse gilt der physikalischen organischen Chemie, speziell der organischen Elektrochemie, den Eigenschaften angeregter Zustände und der instrumentellen Analytik. Auf diesen Gebieten liegen auch meine Lehraufgaben bei der vertieften Ausbildung der Chemiestudenten in organischer und physikalischer Chemie, wo ich seit mehreren Jahren Vorlesungen halte.

Ich versichere an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur unter Verwendung der angeführten Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 15. August 1975

(588) B 719/75

